JAN 14 1915

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND 407, HEFT 1.

Ausgegeben am 11. Dezember 1914.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1914.

Alleinige Inseraten- und Beilagen-Annahme durch Richard Rief, Verlagshandlung in Leipzig.

Inhalt.

Seite

Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München:
Piloty, O., Karl Wilke und Alfred Blömer, Über Pyrranthrachinone (Pyrrindochinone) 1
Aus dem chem. Laboratorium der Universität Frankfurt. Institut des phys. Vereins:
Freund, Martin und J. A. W. Bredenberg, Über die Hydrierung des Cinchonins 43
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:
Anschütz, Richard und Oskar Motschmann, Zur Kenntnis der Diäthylcarbobenzonsäure 84
Mitteilung aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe:
Steinkopf, Wilhelm, Studien in der Thiophenreihe. VI. Über die Kondensation von Thiophen mit Phthalsäureanhydrid 94

Beiträge für die Annalen können an jeden der auf dem Titel genannten Herausgeber eingesandt werden; die geschäftliche Redaktion wird von Prof. J. Thiele in Straßburg i. E. besorgt.

50 Sonderabzüge werden den Autoren umsonst geliefert, eine größere Zahl auf Wunsch und gegen Berechnung. Die Adresse für Zusendung der Korrekturen und Sonderabzüge ist auf dem Manuskripte zu vermerken.

Es wird gebeten, die Analysen schon auf den Manuskripten in der bei den Annalen üblichen Weise anzuordnen, da die spätere Umordnung leicht Veranlassung zu Druckfehlern gibt.

Die Herren Mitarbeiter werden um möglichst knappe Fassung auch der ausführlichen Abhandlungen gebeten, um ein ungerechtfertigtes Anschwellen der Annalen zu verhindern. Nur hierdurch ließe sich vermeiden, daß Verhandlungen mit den Autoren behufs Kürzung das Erscheinen von Abhandlungen verzögern.

Unsere Leser werden höflichst gebeten, uns die Adresse von Freunden und Bekannten zu nennen, denen die Zusendung eines Probeheftes von „Liebigs Annalen der Chemie" erwünscht ist.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung
Leipzig, Rossstr. 6.

Neue Verfahren.

Große, sehr kapitalkräftige Gesellschaft kauft oder übernimmt zur Ausnutzung neue Verfahren auf dem Gebiete der Chemie und Technik. Anerbieten befördert die Expedition dieser Zeitschrift, Leipzig, Roßstraße 6, I unter No. 218.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **407.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1915.

Digitized by Google

CHEMISTRY
LIBRARY

UNIV. OF
CALIFORNIA

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 407. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München:

Piloty, O., Karl Wilke und Alfred Blömer, Über Pyrranthrachinone (Pyrrindochinone) 1

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt. Institut des phys. Vereins:

Freund, Martin, und J. A. W. Bredenberg, Über die Hydrierung des Cinchonins 43

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:

Anschütz, Richard, und Oskar Motschmann, Zur Kenntnis der Diäthylcarbobenzonsäure 84

Mitteilung aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe:

Steinkopf, Wilhelm, Studien in der Thiophenreihe. VI. Über die Kondensation von Thiophen mit Phthalsäureanhydrid 94

Zweites Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald:

Roth, W. A., und K. v. Auwers, Thermochemische Untersuchungen 109

I. Roth, W. A., Zur Arbeit mit der Verbrennungsbombe 112

II. Derselbe, und H. Wallasch, Zur Verbrennung flüchtiger Substanzen in der calorimetrischen Bombe . . 134

III. Derselbe, und K. v. Auwers, Über die Verbrennungswärmen aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Hydrierungsprodukte 145

3459(60) Google

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Technisch-Chemischen Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin:

Schaarschmidt, Alfred, und H. Leu, Über Imidazole in der Anthrachinonreihe 176

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:

Fries, K., und E. Engelbertz, Zur Kenntnis des Thianthrens. [Zweite Mitteilung.] 194

Drittes Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock:

I. Michaelis, A., und Arthur Schäfer, Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol und über Semidinumlagerungen in der Pyrazolreihe 229

II. Derselbe, und Hans Bressel, Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol und dessen Derivate. 274

III. Derselbe, Über die organischen Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff. [Zweite Abhandlung.] 290

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München:

Baeyer, Adolf, und Jean Piccard, Untersuchungen über das Dimethylpyron 332

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

407. Band.

Über Pyrranthrachinone (Pyrrindochinone);

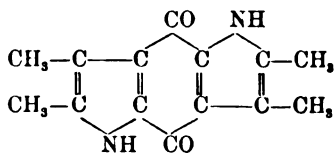
von *O. Piloty, Karl Wilke* und *Alfred Blömer.*

(Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen am 17. August 1914.)

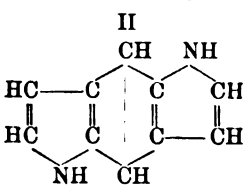
In einer unlängst erschienenen Mitteilung haben Piloty und Wilke[1]) über das Chinon einer neuen Körperklasse von der Formel

I

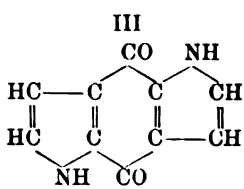


berichtet und die Grundsubstanz Pyrrindol, das Chinon selbst Pyrrindochinon genannt. Für die Bezeichnung der Derivate dieser Körper erscheint es uns aber zweckmäßiger, auch durch den Namen die enge Beziehung zu kennzeichnen, welche zwischen der neuen Körperklasse und den Anthracenderivaten besteht. Wir nennen daher künftig den Grundkörper

II



III

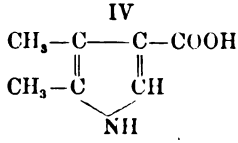


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1597 (1913).

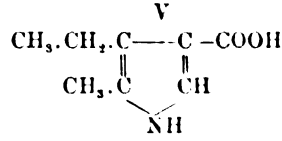
Digitized by Google

Pyrranthracen (II), das Chinon Pyrranthrachinon (III) und die Derivate dieses Chinons mit, den in der Anthracenreihe üblichen Bezeichnungen, angepaßten Namen. Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der beiden Körperklassen sind in der Tat sehr stark in die Augen fallend. Wir haben dieselben zunächst an den Derivaten der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure (IV) studiert und das Studium ausgedehnt auf diejenigen der α-Methyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäure (V),

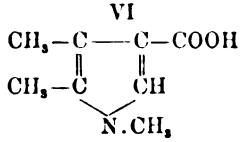
IV



V

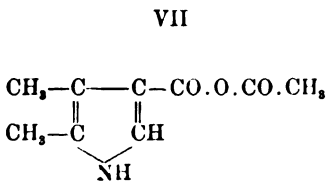


VI

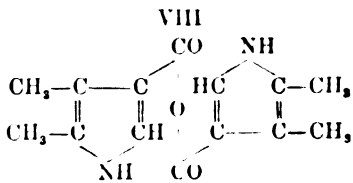


deren Darstellung und Derivate in dieser Abhandlung beschrieben werden. Zuerst haben wir den Mechanismus der Reaktion studiert, die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die β-Pyrrolcarbonsäuren mit freier gleichzeitiger α-Stellung zu den Pyrranthrachinonen führt, und die gewonnene Einsicht dann benutzt zur Ausarbeitung vollkommnerer Methoden. Beim Kochen der Carbonsäuren (IV und V) in Essigsäureanhydrid entstehen außer den Chinonen mehrere Produkte, die als Zwischenprodukte bei der Chinonbildung aufzufassen sind, neben anderen, die für dieselbe verloren sind. Als Zwischenprodukt wurde gefaßt das gemischte Anhydrid (VII),

VII



VIII

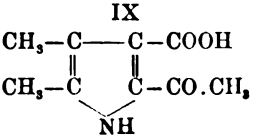


Digitized by Google

welches sich wie die gemischten Anhydride der aromatischen Reihe verhält, nämlich beim Erhitzen in die Anhydride der beiden Säuren zerfällt. Das Anhydrid der Carbonsäure (VIII) liefert dann unter Wasseraustritt das Chinon (I).

Die Nebenprodukte machen einen sehr großen Teil der Reaktionsmasse aus; eine Menge, die bei der Verarbeitung der N-methylierten Carbonsäuren (VI) nach dieser Methode noch erheblich auf Kosten der Chinonbildung wächst. Ihrer leichten Löslichkeit wegen konnten sie bisher aus der durch die zerstörende Wirkung des Essigsäureanhydrides stark verunreinigten Reaktionsmasse im reinen krystallisierten Zustande nicht isoliert werden. Die Leichtigkeit jedoch, mit der aus ihnen durch Alkali und selbst durch Kochen mit Wasser die entsprechenden Carbonsäuren regeneriert werden können, spricht dafür, daß — neben N-Acetylverbindungen — vielleicht Körper vorliegen, die durch Wasserentzug aus mehreren Molekülen des gemischten Anhydrids (VII) entstanden sind. Eine unter den gegebenen Bedingungen mögliche Acetylisierung am unbesetzten C-Atom des Pyrrolringes würde der Chinonbildung ebenfalls hinderlich sein, denn wir haben uns überzeugt, daß z. B. die α'-Acetyl-α,β-dimethyl-β'-carbonsäure

IX



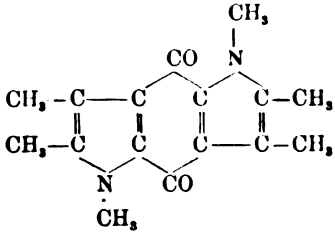
nicht imstande ist, durch Abspaltung von Essigsäure in Chinon überzugehen. Derartige C-Acetylderivate wurden unter den Nebenprodukten übrigens nicht gefunden. Ebenso wie das gemischte Anhydrid mit der Essigsäure, liefert auch das gemischte Anhydrid mit Benzoesäure beim Erhitzen Chinon.

Um zu leichter löslichen und infolgedessen reaktionsfähigeren Derivaten zu kommen, haben wir auch die

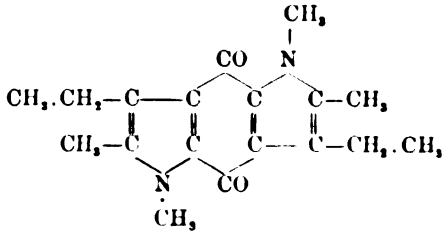
Digitized by Google

N-methylierten Chinone dargestellt, das Hexamethyl-pyrranthrachinon (X) und das Tetramethyl-diäthyl-pyrranthrachinon (XI),

X



XI



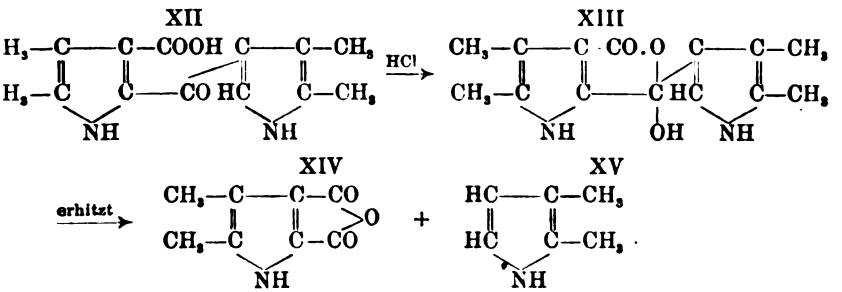
und unsere Erwartungen bestätigt gefunden.

Nachdem die Untersuchungen ergeben hatten, daß es die Anhydride der Carbonsäuren sind, die leicht und quantitativ durch Wasserabgabe die Chinone liefern, erwuchs die Aufgabe, diese Säureanhydride, somit also die Säurechloride herzustellen, und das um so mehr, als zu erwarten stand, daß diese letzteren durch Salzsäureabspaltung direkt in die Chinone überzuführen sein würden. Diese Annahme fand so sehr ihre Bestätigung, daß es überhaupt nicht gelang, die Säurechloride zu isolieren, sondern sofort die Chinone mit guten Ausbeuten erhalten wurden. Bei energischer Einwirkung der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf die α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure (IV) kann in der zunächst verflüssigten Masse das Säurechlorid als vorliegend angesehen werden. Schon nach wenigen Minuten aber spaltet dieses spontan Salzsäure ab und das feste Reaktionsprodukt besteht aus Chinon. Wird die Einwirkung des Pentachlorids durch geeignete Mittel gemäßigt, wie es nötig ist, um gute Ausbeuten zu erzielen, so tritt als Zwischenprodukt des deutlich in zwei Phasen verlaufenden Prozesses auch hier das Anhydrid der Carbonsäure (VIII) auf.

Als geeignetstes Reagens erwies sich indessen schließlich das Phosphortrichlorid, welches die Umwandlung der Carbonsäuren in die Chinone in gemäßigter Reaktion bewirkt. Das Rohprodukt wird absolut rein

Digitized by Google

erhalten und die Ausbeuten sind vorzüglich. Auch bei dieser Operation entsteht in kleinerer Menge ein Nebenprodukt, welches sich durch seine hervorragende Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und seiner zitronengelben Farbe wegen besonderes Interesse verdient. Es ist unlöslich in kalter Sodalösung, löslich in Säuren mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali verschwindet, und beim erneuten Ansäuern wieder hergestellt wird. Der Körper schmilzt unter Zersetzung, wobei der Geruch nach Dimethylpyrrol auftritt und eine rot angefärbte Schmelze hinterbleibt. Wir halten es für möglich, daß in dieser Substanz eine o-Pyrroylpyrrolsäure (XII), ein Analogon der o-Benzoylbenzoesäure vorliegt, die durch einmaligen Wasseraustritt aus zwei Molekülen der Pyrrolcarbonsäure (IV) entstanden ist und unter dem Einfluß der bei ihrer Bildung reichlich vorhandenen Salzsäure in gleicher Weise zum Lakton (XIII) kondensiert wurde, wie dies bei der Benzoylbenzoesäure unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid geschieht.[1]) Das beim Erhitzen neben Dimethylpyrrol (XV) entstehende feste Produkt wäre dann das Anhydrid der o-Pyrrolphthalsäure (XIV), wie folgendes Schema veranschaulicht:



Wir werden über diesen Körper ausführlich berichten, sobald die Materialmenge seine Untersuchung gestattet.

Thionylchlorid, das sehr oft mit Vorteil angewandt wird, wenn es sich um Darstellung von Säurechloriden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1865 (1881) u. **33**, 2027 (1900).

Digitized by Google

handelt, erwies sich, soweit die α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure in Betracht kommt, für unsere Zwecke als nicht brauchbar. Beim Zusammenbringen dieses Stoffes mit der Säure bildet sich nämlich sofort ein violettstichig brauner Körper, der unlöslich ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit Alkali gekocht, geht er mit schmutzig brauner Farbe in Lösung, aus der ihn Säuren als steinkohleglänzendes Pulver wieder fällen. Er ist schwefelhaltig. Vielleicht tritt nach dem Beispiel der Reaktion zwischen Thionylchlorid und sekundären Aminen der Thionylrest in das Molekül ein:

$$>N—SO—N<$$

Aus dem oben Mitgeteilten ist ersichtlich, wie sehr die Bildungsweisen unserer Pyrranthrachinone im Prinzip erinnern an die Kernsynthesen der Anthrachinone. Wie aus o-Benzoylbenzoesäure[1]) und damit letzten Endes aus der Benzoesäure, wie besonders leicht aus substituierten Benzoesäuren durch Wasserentzug Anthrachinone und Derivate desselben entstehen, so führt die Abspaltung von Wasser aus den β-Pyrrolcarbonsäuren mit freier gleichseitiger α-Stelle zu den Pyrranthrachinonen. Nur sind in letzterem Falle wasserentziehende Mittel, die zugleich den Charakter von Oxydationsmitteln haben, zu vermeiden, da sie die Bildung von Farbstoffen bewirken. Wie ferner z. B. unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid aus Benzylchlorid Dihydroanthracen zu erhalten ist, so bildet sich, begünstigt durch die Beweglichkeit der α-ständigen Wasserstoffatome, mit Leichtigkeit aus der α',β'-Dimethylpyrrol-β-carbonsäure über ihr Chlorid das entsprechende Pyrranthrachinon. Aber auch die aus den Pyrranthrachinonen durch Reduktion erhaltenen Derivate zeigen, soweit wir bisher darüber berichten können, die auffallendsten Analogien mit den Reduktionsprodukten des Anthrachinons.

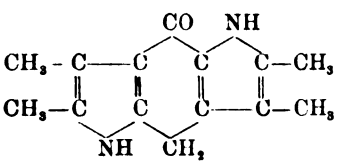
Bei der Reduktion der Pyrranthrachinone mit Zink und Eisessig entstehen farblose, an der Luft leicht

[1]) Behr und van Dorp, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 578 (1874).

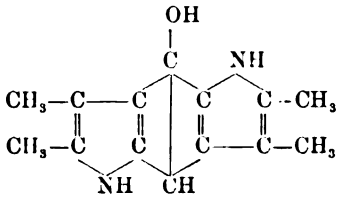
Digitized by Google

dunkelnde Produkte, welche dem unter gleichen Bedingungen aus Anthrachinon gebildeten Anthron[1]) und Anthranol analog sind, z. B. das Tetramethylpyrranthron (XVI) bzw. -anthranol (XVII).

XVI

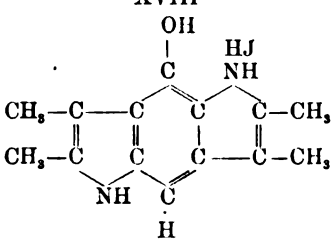


XVII



Während aber die gleichen Reduktionsprodukte bei gelinder und kurzer Einwirkung von Jodwasserstoff auf Anthrachinon in offenen Gefäßen erhalten werden[2]), bildet sich unter ähnlichen Umständen aus dem Pyrranthrachinon (I) ein goldgelber jodhaltiger Körper. Er ist nur in trockenem Zustande und auch dann nur wenig luftbeständig. Besonders seine zunächst gelben Lösungen färben sich beim Stehen rasch und stark dunkel, und die daraus zu gewinnenden braungelben bis schwarzbraunen Krystallisationen sind Oxydationsprodukte der ursprünglichen Substanz. Die Leichtigkeit, mit der dieser Jodverbindung Jodwasserstoff zu entziehen ist, legt die Vermutung nahe, daß sie als ein jodwasserstoffsaures Salz von der Formel

XVIII



aufzufassen sei. Die orthochinoide Struktur dieses Salzes würde die Farbe, und sein Pyrrolinring die Basizität ge-

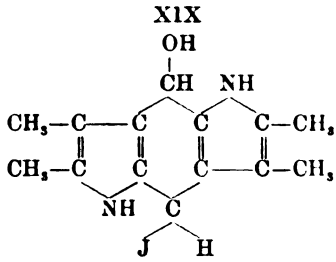
[1]) Diese Annalen **379**, 55 (1911).

[2]) Liebermann, diese Annalen **212**, 5 (1882).

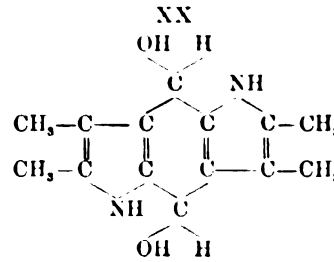
Digitized by Google

nügend erklären. Die Formel würde auch der Tatsache gerecht, daß aus dem Jodid durch Herausnahme von Jodwasserstoff mittelst heißen Pyridins das durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Pyrranthron (XVI) entsteht.

Da aber durch Einwirkung von Kupferpulver auf das Jodid in Alkohol eine mit höchster Intensität rein blau fluoreszierende Lösung erhalten wird, aus der beim Einengen das Pyrranthranol (XVII) krystallisiert, dessen Lösungen an sich nur schwache Fluorescenz aufweisen, so müssen wir auch die Möglichkeit ins Auge fassen, daß das Jodid das Produkt der Anlagerung von Jodwasserstoff an die Mesobindung des Pyrranthranols sein könnte. Der so formulierte Körper (XIX) stellt sich dann dar als das Derivat eines Reduktionsproduktes, dessen Analogon in der Anthrachinonreihe nicht bekannt ist, als das Jodid des Dihydropyrranthrahydrochinons (XX),



XIX



XX

welch letzteres in der so außerordentlich stark fluorescierenden alkoholischen Lösung anzunehmen sein dürfte, und aus dem durch Wasseraustritt das Pyrranthranol (XVII) entsteht.

Die intensiv gelbe Farbe des Jodids ist nicht etwa eine Folge des Jodgehaltes, sondern sie ist für alle Salze des Dihydropyrranthrahydrochinons charakteristisch. Dieselben krystallisieren leicht aus den angesäuerten konzentrierten alkoholischen Lösungen des Pyrranthranols (XVII) zumeist in dünnen Krystallnadeln, die wenig luftbeständig sind. Dies gelbe Zwischenprodukt bei der Reduktion des Pyrranthrachinons interessiert besonders

Digitized by Google

deshalb, weil es große Ähnlichkeit besitzt mit der Dehydrobilinsäure, welche zuerst Piloty und Thannhauser[1]) aus der Bilinsäure, dem Hauptspaltprodukt des Gallenfarbstoffs, durch Oxydation erhalten haben. Um die Natur dieses gelben Pyrranthrachinonderivates vollständig aufzuklären, bedarf es zwar noch einer genaueren Untersuchung; aber es kann für unseren Zweck schon als ein wertvolles Ergebnis bezeichnet werden, daß solche gelbe Körper wie die Dehydrobilinsäure aus den Derivaten des Pyrranthracens erhalten werden können.

Experimenteller Teil.

I. Die Derivate der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure (IV).

Tetramethyl-pyrranthrachinon (Formel I).

Eine Bildungsweise und die Eigenschaften des Tetramethylpyrranthrachinons selbst wurden bereits früher (a. a. O.) beschrieben, und es soll hier nur kurz ergänzend darauf zurückgekommen werden.

Bei 15stündigem Kochen der reinen, aus Wasser umkrystallisierten α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure vom Schmelzp. 188° mit der 10fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid unter Rückfluß wird das Chinon mit einer Ausbeute von 30 Proz. der Theorie gewonnen. Die Säure, mit der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf 170 bis 175° erhitzt, ergab eine Ausbeute an Chinon von 52 Proz.

Um dem Mechanismus dieser Chinonbildung nachgehen und etwaige Zwischen- und Nebenprodukte fassen zu können, wurden 10 g der Säure nur 7 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht. Hierbei schied sich im Laufe der ersten 4 Stunden 1,3 g, innerhalb der 3 letzten Stunden 0,25 g Chinon aus.

Verarbeitung der Mutterlauge. Das nahezu schwarz gefärbte Filtrat vom Chinon wurde im Vakuum ein-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2393 (1912).

Digitized by Google

gedunstet und der Rückstand mit relativ viel Essigäther behandelt. Ein Teil blieb ungelöst und erwies sich als verkohlte Substanz. Die essigätherische Lösung wurde so lange mit Petroläther versetzt, als noch voluminöse amorphe dunkle Flocken ausfielen, dann filtriert und stark eingeengt. Auf erneuten Zusatz von Petroläther fiel dann eine hellbraun gefärbte Substanz aus, die mehrmals aus sehr wenig Essigäther umkrystallisiert, einen voluminösen Brei sehr kleiner dünner Nadeln bildete. Sie schmolz unscharf gegen 180° unter Zersetzung, wobei sie einen festen Rückstand gab, der erst über freier Flamme sublimierte, ohne zu schmelzen. Die Trockensubstanz schmolz, im Reagenzrohr erhitzt, unter Abgabe von nach Essigsäure riechenden Dämpfen, und das Sublimat des Rückstandes zeigte die charakteristischen Krystallformen des Tetramethylpyrranthrachinons.

0,1310 g gaben 0,2836 CO_2 und 0,0757 H_2O.
0,1005 g „ 7,5 ccm Stickgas bei 17° und 712 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_3$	Gef.
C	59,64	59,04
H	6,12	6,47
N	7,74	8,23

Die Analyse gab also Werte, die annähernd stimmen auf eine Monocarbonsäure, in die ein Acetyl eingetreten ist. Mit Sodalösung in Berührung gebracht, blieb die Substanz ungelöst und entwickelte keine Kohlensäure. Natronlauge verseifte sie bereits bei Wasserbadtemperatur zur α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure. Der Ester wurde erhalten beim Kochen der Substanz mit Alkohol. Die Substanz stellt also das *gemischte Anhydrid* der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure und der Essigsäure dar (Formel VII).

Die Mutterlauge vom gemischten Anhydrid wurde eingeengt. Aus dem höher siedenden Rückstand des Petroläthers schied sich beim Kühlen ein Öl aus, welches in aus Nadelbüscheln bestehenden Krystallaggregaten erstarrte. Eine mehrmals aus Ligroin umkrystallisierte

Digitized by Google

Portion zeigte den Schmelzp. 91°. Die Substanz stellt indes auch dann noch wahrscheinlich ein Gemisch dar, wie aus der Analyse hervorging. Erhitzen bis auf 250° schien die Substanz nicht zu verändern. Sie gibt vor allem kein Chinon. Verseifung führte bei Wasserbadwärme zur Monocarbonsäure.

α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbon-essigsäureanhydrid (Formel VII).

Zur Identifizierung des aus der Mutterlauge vom Tetramethylpyrranthrachinon isolierten Zwischenproduktes und zwecks weiterer Untersuchung wurde das gemischte Anhydrid der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure und der Essigsäure synthetisch dargestellt.

1. Gleich molekulare Mengen von α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure und Acetylchlorid wurden in trocken ätherischer Lösung der Einwirkung von überschüssigem Pyridin überlassen. Sobald sich die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Pyridinchlorhydrat nicht weiter trübte, wurde filtriert und eingeengt, und das gemischte Anhydrid mit Petroläther gefällt. Ausbeute etwa 80 Proz. der Theorie.

2. Die α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure wurde in der berechneten Menge $^n/_2$-methylalkoholischer Kalilauge gelöst und das Kaliumsalz durch vorsichtigen Zusatz von Äther und Kratzen der Gefäßwand zum Auskrystallisieren gebracht: schöne silberglänzende, längliche Krystallplatten.

Das so gewonnene Kaliumsalz wurde absolut trocken und fein gepulvert in trocknem Petroläther aufgeschlemmt und unter Kühlung in einer Kältemischung mit einem geringen Überschuß von frisch destilliertem Acetylchlorid eine Stunde lang gerührt. Dann wurde filtriert, mit Petroläther gewaschen, mit Äther gut ausgelaugt, der ätherische Auszug eingeengt und mit Petroläther das gemischte Anhydrid als rein weiße, lockere Masse ausgefällt.

Digitized by Google

0,1541 g gaben 0,3379 CO_2 und 0,0862 H_2O.
0,1362 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_3$	Gef.
C	59,64	59,80
H	6,12	6,26
N	7,74	8,07

Das synthetisch gewonnene gemischte Anhydrid zeigte alle Eigenschaften des aus der Chinonmutterlauge erhaltenen Zwischenproduktes. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzröhrchen schmolz es ebenfalls gegen 180°. Jedoch schien die Substanz bereits gegen 140° eine Veränderung zu erleiden; und in der Tat schmolz sie beim Eintauchen in ein auf 145° vorgeheiztes Bad momentan zusammen, war einen Augenblick lang klar geschmolzen und wurde dann wieder fest. Dieser Rückstand schmolz zum zweiten Male unscharf bei etwa 180° unter Zersetzung. Der Rest sublimierte über freier Flamme. Das Sublimat war Chinon.

0,45 g gemischtes Anhydrid wurden in einem Reagenzglas in ein auf 250° geheiztes Bad getaucht. Es trat starke Zersetzung ein mit Geruch nach Essigsäure und Pyrrol. Nach dem Auskochen der Schmelze mit Alkohol blieben 0,07 g, das sind 23 Proz. der Theorie Chinon.

Das durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf das Kaliumsalz der Säure gebildete Kaliumchlorid erwies sich nach dem Auswaschen des gemischten Anhydrides mit Äther als vermengt mit einer zweiten, schwerer ätherlöslichen, organischen Substanz. Dieselbe krystallisierte aus viel Essigäther nicht ganz leicht in Büscheln oder Stäbchen, leicht aus Alkohol in farblosen, scharfkantigen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 236°. Diese neue Substanz ist identisch mit der aus dem gemischten Anhydrid beim Erhitzen auf 140° entstehenden, wie folgender Versuch zeigt:

Eine kleine Menge gemischtes Anhydrid wurde in einem Reagenzglas bei 150° mit einem Draht verrührt, bis die Substanz wieder völlig trocken war. Aus Alkohol

Digitized by Google

umkrystallisiert, zeigte das Reaktionsprodukt die Form rhombischer Täfelchen und den Schmelzp. 223°. Der Mischschmelzpunkt mit der aus dem Kaliumsalz der Carbonsäure und Acetylchlorid neben dem gemischten Anhydrid gebildeten, bei 236° schmelzenden Substanz ergab 228°. Die neue Substanz ist das Bindeglied zwischen dem gemischtem Anhydrid und dem Chinon, in welches sie, über den Schmelzpunkt erhitzt oder mit Essigsäureanhydrid erwärmt, übergeht. Sie ist das

α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäureanhydrid (Formel VIII).

Die Formel wurde bewiesen durch Synthese dieser Substanz. 3 g völlig trocknes Kaliumsalz der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure wurde, in trocknem Petroläther suspensiert, mit $^1/_4$ Mol. = 0,65 g Phosphoroxychlorid unter Rühren so lange zum Sieden erhitzt, bis der Geruch des Oxychlorides verschwunden war. Dann wurde filtriert und durch Waschen mit Äther 0,39 g regenerierte Monocarbonsäure entfernt. Das gebildete Kaliumsalz wurde mit Wasser ausgelöst und der Rückstand (1 g trocken) aus Alkohol umkrystallisiert; blitzende, dicke rhombische Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 236°. Ausbeute bei Einrechnung der kleinen Menge rückgewonnener Säure 54,3 Proz. der Theorie.

0,1288 g gaben 0,3045 CO_2 und 0,0736 H_2O.
0,1307 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 17° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_3$	Gef.
C	64,58	64,48
H	6,20	6,39
N	10,77	10,83

Versuch zur Darstellung des α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonbenzoesäureanhydrides.

Da der zerstörenden Wirkung des sich bildenden Essigsäureanhydrides wegen beim Erhitzen des gemischten Anhydrides der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure und der Essigsäure nur wenig Chinon entsteht, wurde versucht, das gemischte Anhydrid der Monocarbon- und

Digitized by Google

Benzoesäure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 2 g der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure in essigätherischer Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid und Pyridin behandelt. Aus dem Filtrat von Pyridinchlorhydrat wurden mit Petroläther 2,5 g einer Substanz gefällt, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Zersetzungspunkt 140—150° zeigte und beim Erhitzen über freier Flamme in der Tat Chinon gab. Aus 0,5 g der Substanz wurden z. B. beim Eintauchen in ein Bad von 250° 0,1 g Chinon erhalten. Die Analyse der Substanz aber ergab überraschenderweise Werte, die nicht auf ein gewöhnliches gemischtes Anhydrid zutrafen, sondern auf ein Anhydrid zwischen der Pyrrolmonocarbonsäure und der Benzoesäure, dem sich ein weiteres Molekül Pyrrolmonocarbonsäure angegliedert hat.

0,1717 g gaben 0,4123 CO_2 und 0,0922 H_2O.
0,1793 g „ 12,0 ccm Stickgas bei 19° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_5$	Gef.
C	65,93	65,49
H	5,80	6,01
N	7,33	7,38

Ausbeute, auf die aus der Analyse resultierende Formel berechnet, 91 Proz. der Theorie.

α,β-Dimethylpyrrol-α'-acetyl-β'-carbonsäure (Formel IX).

5 g α,β-Dimethylpyrrol-N-acetyl-β'-carbonsäureester[1]) vom Schmelzp. 65° wurden, in 10 g Benzol gelöst, im Einschlußrohr 7 Stunden lang auf 270—280° erhitzt. Hierdurch wurde die N-Acetylverbindung zum Teil in die α'-Acetylverbindung umgelagert. Der Rest hatte sich zersetzt; unveränderte N-Acetylverbindung war nicht nachzuweisen. Bei Verarbeitung des Reaktionsproduktes wurde wie folgt verfahren. Das Benzol wurde auf dem Wasserbade verdampft, der nahezu schwarze Rückstand in Essigäther aufgenommen und mit Petroläther Zersetzungsprodukte als amorphe Flocken ausgefällt. Aus

[1]) Piloty und Wilke, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2589 (1912).

Digitized by Google

dem stark eingeengten Filtrat fällte Petroläther dann in Eiskälte eine braungelb gefärbte Substanz, die aus Essigäther-Petroläther in der Kältemischung in Nadelbüscheln krystallisierte und etwa bei 125° schmolz. Von einer weiteren Reinigung und Isolierung wurde abgesehen, die Substanz vielmehr mit methylalkoholischem Kali $^5/_4$ Stunden lang verseift, mit Wasser verdünnt, filtriert, ausgeäthert und angesäuert — es fiel ein voluminöser schleimiger Niederschlag aus, der, mit Wasser gewaschen, aus Alkohol in sehr kleinen, zu strauchartigen Gebilden vereinigten Krystallblättern vom Schmelzp. 277,5° krystallisierte. Die neue Säure ist schwer löslich in Alkohol und Essigäther, sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Eisessig, aus dem sie in kugligen Aggregaten krystallisiert.

0,1216 g gaben 0,2650 CO_2 und 0,0690 H_2O.
0,1273 g „ 9 ccm Stickgas bei 16° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_3$	Gef.
C	59,64	59,44
H	6,12	6,35
N	7,74	7,89

Andere Darstellungsweisen des Tetramethylpyrranthrachinons.

I. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure* (IV).

Werden die Pyrrolcarbonsäure und Phosphorpentachlorid ohne weitere Vorsichtsmaßregeln in innige Berührung gebracht, so stellt sich die sehr heftig verlaufende Reaktion wie folgt dar. 2 g gut getrocknete Pyrrolcarbonsäure wurden in einer Reibschale mit 3 g, d. i. einem Molekül Phosphorpentachlorid rasch und vollständig verrieben. Die Masse verflüssigte sich unter starker Erhitzung und Entwicklung von Salzsäure und färbte sich tief braunrot, sehr bald aber, spätestens nach wenigen Minuten, war das Ganze zu einer festen Kruste erhärtet, aus der nach dem Auskochen mit Alkohol 0,9 g schön braunrotes Chinon gewonnen wurden. Die Ausbeute betrug also 51,7 Proz. der Theorie, d. h. sie ent-

Digitized by Google

sprach bereits der Höchstausbeute an Chinon, die durch Behandeln der Carbonsäure mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr bisher zu erzielen war. Wird die Reaktion zwischen dem Phosphorpentachlorid und der gegen so aggressive Mittel natürlich sehr empfindlichen Pyrrolcarbonsäure etwas gemäßigt, indem man die beiden Substanzen nicht verreibt, sondern nur lose zusammenschüttelt, so ist eine eigentliche Verflüssigung der Reaktionsmasse nicht zu beobachten. Das Substanzgemisch erhitzt sich und bleibt fest, abgesehen von der durch das gebildete Phosphoroxychlorid bedingten Feuchtigkeit. Die Masse ist auch bei dieser Arbeitsweise sehr stark dunkel gefärbt, immerhin ist bereits eine erhebliche Steigerung der Chinonbildung zu konstatieren. Aus 2 g Pyrrolcarbonsäure wurden so 1,15 g Rohchinon, das sind 66 Proz. der theoretisch möglichen Menge, erhalten.

Bei weiterer Milderung der Reaktionsbedingungen läßt sich nun auch als Zwischenprodukt das Anhydrid der α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure (VIII) mit Leichtigkeit fassen, welches, sofern nur eine Temperaturerhöhung nach Möglichkeit vermieden wird, auch durch einen Überschuß von Phosphorpentachlorid nicht so leicht wie das Chinon weiterverwandelt wird. Diese Mäßigung der Reaktion wurde im folgenden erzielt durch den Zusatz von Petroläther, der zuvor sorgfältig getrocknet wurde. Indifferente Mittel, die aber auf die Pyrrolcarbonsäure lösend wirken, erwiesen sich als unbrauchbar, da Farbstoffe entstanden. 2,6 g der Pyrrolcarbonsäure wurden mit trocknem Petroläther übergossen und 2 g Phosphorpentachlorid, das ist die zur Bildung des Säureanhydrides theoretisch notwendige Menge, zugegeben. Unter zeitweiligem Schütteln wurde stehen gelassen, bis die Salzsäureentwicklung nahezu aufgehört hatte, und dann zur Vervollständigung der Reaktion von neuem 2 g Pentachlorid zugefügt. Das nunmehr gebildete Anhydrid der Carbonsäure, das sich im Laufe der Operation ein wenig rotbraun gefärbt hatte, wurde nicht isoliert, sondern

Digitized by Google

seine Suspension in Petroläther ohne weiteres mit Essigsäureanhydrid unterschichtet. Nachdem die so erhaltene dunkel gefärbte Lösung, die bereits in der Kälte etwas Chinon enthielt, von dem überstehenden Petroläther getrennt war, wurde sie unter Rückfluß mehrere Stunden lang gekocht. Die so gewonnene Menge Chinon betrug 1,8 g, das entspricht einer Ausbeute von 79,6 Proz. der Theorie.

II. *Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die α,β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure* (IV).

Der Ersatz des Phosphorpentachlorids durch das Trichlorid macht die Darstellung des Tetramethylpyrranthrachinons bei sehr guten Resultaten zu der denkbar einfachsten Manipulation. Es genügt, die vollkommen trockne Pyrrolcarbonsäure, mit Phosphortrichlorid übergossen und vor Feuchtigkeit geschützt, bei Zimmertemperatur sich selbst zu überlassen, um nach einiger Zeit das schön braunstichig rote, reine Chinon abfiltrieren zu können, und auch der geringe Rest des angewandten Materials wird in Gestalt eines wohlcharakterisierten interessanten Produktes gewonnen. Bei der Gewinnung des Chinons nach dieser bequemen Methode wurde wie folgt verfahren. In einem kleinen Kolben, der nach Beschickung mit einem abwärts gerichteten Chlorcalciumrohr verschlossen wird, wurden 5 g Pyrrolcarbonsäure mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Phosphortrichlorid zusammengeschüttelt. Die Substanz ging zum Teil in Lösung, und bald begann eine gleichmäßige Entwicklung von Salzsäuregas, ohne daß das Reaktionsgemisch sich hierbei erwärmte. Nach 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die dunkel gefärbte breiige Masse auf Eis gegossen, das ausgeflockte Chinon abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Es wog im trocknen Zustande 3,7 g, das sind 85 Proz. der Theorie. Das oben genannte Nebenprodukt befindet sich in der dunkelbraun gefärbten alkoholischen Wasch-

Digitized by Google

flüssigkeit, die daher getrennt von den übrigen zu sammeln ist. Es krystallisiert aus dieser beim Einengen in prachtvollen zitronengelben, prismatischen Platten und sechsseitigen Säulen mit schönem grünen und orangegelben Farbenspiel. Wiederholt aus Alkohol m krystallisiert, schmilzt diese Substanz unscharf bei etwa 250° unter Zersetzung, wobei der Geruch nach Dimethylpyrrol auftritt und eine rot angefärbte Schmelze zurückbleibt. Über 80° bereits scheint die gelbe Substanz sich heller zu färben. Dieser Umstand in Gemeinschaft mit der Tatsache, daß die schönen gelben Krystalle beim Waschen mit Äther unscheinbar milchig und undurchsichtig werden, sowie auch der durch die Analyse[1]) festgestellte hohe Wasserstoffgehalt sprechen dafür, daß die Substanz Krystallalkohol enthält. Sie ist mit gelber Farbe löslich in Säuren. Diese Farbe verschwindet auf Zusatz von Alkali und wird wieder hergestellt durch erneutes Ansäuern. Aus den Eigenschaften des Körpers, soweit dieselben bisher festzustellen waren, und seiner Bildungsweise wurde vorläufig auf seinen Charakter als Lakton einer α-Pyrroyl-β-pyrrolcarbonsäure (XIII) mit einem Molekül Krystallalkohol geschlossen.

10,435 mg gaben 24.125 CO_2 und 7,030 H_2O.
4,485 mg „ 0,423 ccm Stickgas bei 20° und 695 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{22}N_2O_4$	Gef.
C	62,70	63,05
H	7,24	7,54
N	9,15	10,05

Reduktion von Tetramethylprranthrachinon (I).

A. *Reduktion in Eisessigsuspension mit Zinkstaub.*

1. *Tetramethylpyrranthranol* (Formel XVII).

Wird die Reduktion des Chinons mit Zinkstaub und Eisessig in gemäßigter Form durchgeführt, zu langes

[1]) Diese, sowie die später noch anzuführenden Mikroanalysen wurden ausgeführt im Laboratorium von Dr. H. Weil, München.

Digitized by Google

Erwärmen oder gar Kochen vermieden und die durch die Eigenschaften des gewonnenen Rohproduktes etwas erschwerten Operationen bei der Verarbeitung und Reinigung nach Möglichkeit beschleunigt, so resultiert als Produkt der Reaktion das Tetramethylpyrranthranol. Dasselbe ist wenig luftbeständig, so daß auch mehrmaliges Umkrystallisieren für die Reingewinnung dieses Körpers nicht zuträglich ist.

1 g feinpulvriges rohes Tetramethylpyrranthrachinon wurde in viel Eisessig suspendiert, auf dem Wasserbade erwärmt und so lange Zinkstaub in ganz kleinen Portionen zugegeben, bis das Chinon nahezu völlig in Lösung gegangen war. Auf gröbere Substanzpartikelchen, die dann noch im Zinkschlamm verblieben, wurde keine Rücksicht genommen. Es wurde noch warm filtriert und das braungelbe Filtrat mit viel Wasser versetzt. Es fiel eine leicht grau gefärbte, sehr feinpulvrige Substanz aus (trocken 0,7 g). Beim Auskochen mit Alkohol ging das Reduktionsprodukt bis auf eine geringe Menge einer äußerst feinkörnigen, irisierenden Materie in Lösung. Durch wiederholtes Filtrieren konnte die Flüssigkeit von dieser Substanz befreit werden. Aus der etwas eingeengten alkoholischen Lösung krystallisierte das Hauptprodukt in rosastichig hellbraunen, mattglänzenden Stäbchen, die meist zu Zwillingen von der Form der Pariser Gipszwillinge vereinigt waren. Bei raschem Erhitzen färbt sich die Substanz über 300° dunkel, über 330° schwarz und schmilzt langsam bei etwa 358° unter Zersetzung.

Von dem zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Reduktionsprodukt wurde eine Mikroanalyse geliefert, deren Zahlen den theoretischen Werten eines Tetramethylpyrranthranols verhältnismäßig noch am nächsten kamen.

I. 6,595 mg gaben 17,570 CO_2 und 4,345 H_2O.
II. 6,730 mg „ 17,925 CO_2 „ 4,375 H_2O.
4,188 mg „ 0,495 ccm Stickgas bei 20° u. 717 mm Druck

Digitized by Google

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$	Gef. I	II
C	73,64	72,66	72,64
H	7,07	7,37	7,27
N	12,28	12,99	—

Die alkoholische Lösung des Anthranols fluoresciert ganz schwach. Verdünnte Schwefelsäure färbt diese Lösung intensiv gelb, eine Beobachtung, die später bei der Reduktion des Pyrranthrachinons mit Jodwasserstoff ihre Erklärung fand. Das Anthranol ist nämlich befähigt, unter Bildung von Salzen des Dihydropyrranthrahydrochinons Säuren zu addieren. Im folgenden wird hiervon weiter die Rede sein. Eine mit Ferrichlorid und wenig Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung des Pyrranthranols färbt sich tief violettrot. Diese Färbung macht beim Stehen bald, rascher beim Kochen, einer schmutzigbraunen Trübung Platz. Die allmählich ausfallenden Flocken sind Tetramethylpyrranthrachinon. Die Lösung des Pyrranthranols in Eisessig kann längere Zeit erwärmt werden, ohne sich merklich dunkel zu färben.

2. *Tetramethylpyrranthron* (Formel XVI).

Wenn man bei der Reduktion des Tetramethylpyrranthrachinons mit Zink und Eisessig längere Zeit bis zum Sieden erhitzt und langsam arbeitet, wie man es meist notgedrungen tun muß, wenn man außerdem gezwungen ist, stark verdünnte Lösungen des rohen Reduktionsproduktes durch langdauerndes Einengen zu konzentrieren, so erhält man schließlich an Stelle des Pyrranthranols das schwer lösliche Tetramethylpyrranthron.

2,1 g Chinon wurden auf dem Wasserbade, schließlich unter Kochen am Rückfluß, in sonst gleicher Weise wie das erstemal reduziert und in Wasser filtriert. Von der über Nacht abgesetzten Substanz wurde durch eine Tonzelle oder ein glattes Filter filtriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenkasten bei 80° getrocknet: 1,7 g.

Das Rohprodukt wurde nun mit sehr viel Alkohol ausgekocht, von einem feinkörnigen irisierenden alkohol-

Digitized by Google

unlöslichen Rest durch eine Tonzelle abgesaugt und das absolut klare Filtrat eingeengt. Es krystallisierte eine feinpulvrige hellbraun gefärbte Substanz in äußerst kleinen, dicken rundlichen Prismen aus, die identisch war mit der von Anfang an beigemengten, irisierenden Materie und auch nicht wieder mit Alkohol in Lösung gebracht werden konnte. Sie wurde mit sehr viel Alkohol ausgekocht und mit Äther gewaschen. Ihre Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen sofort tief dunkel. In alkoholischer Suspension mit Schwefelsäure gekocht gibt sie keine Gelbfärbung. Nach Zusatz von Eisenchlorid gekocht, färbt sich die suspendierte Substanz nahezu schwarz und verliert ihren krystallinischen Charakter. Das entstandene Pulver gibt beim Erhitzen das charakteristische Sublimat des Tetramethylpyrranthrachinons. Das Reduktionsprodukt ist durch Eisenchlorid also zurückoxydiert worden.

Wenn nun dieses Reduktionprodukt auch nicht identisch sein kann mit dem im ersten Versuch gewonnenen, so muß es anderseits doch im nächsten Verhältnis zu diesem stehen. Es schmilzt rasch erhitzt unter vorheriger Schwarzfärbung bei 340°, und ein Mischschmelzpunkt mit dem alkohollöslichen Pyrranthranol ergab 345°. Außerdem ergibt die Analyse, daß die beiden Substanzen wohl im Verhältnis des Pyrranthrons zum Pyrranthranol stehen. Die alkoholunlösliche Substanz gibt bei der Verbrennung eine ganz außerordentlich schwer verbrennliche stickstoffhaltige Kohle. Dies kommt in den Analysenwerten zum Ausdruck, obgleich zur Oxydation der Substanz Kaliumbichromat und Bleichromat verwandt wurden.

I. 0,1551 g gaben 0,4152 CO_2 und 0,0971 H_2O.
0,1405 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 18° u. 717 mm Druck.
II. 0,0891 g (m. feucht. Sauerstoff verbrannt) gaben 0,2397 CO_2.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$	Gef. I	Gef. II
C	73,64	73,01	73,37
H	7,07	7,01	—
N	12,28	11,58	—

Digitized by Google

Die ursprüngliche essigsaure Mutterlauge vom Pyrranthron enthält in geringer Menge ein Nebenprodukt, dem basischer Charakter zukommen muß. Es wird beim Versetzen mit festem Alkali im Moment des Reaktionsumschlags ausgeflockt und läßt sich aus Alkohol, Essigäther, Eisessig usw. umkrystallisieren. Aus diesen Lösungsmitteln kommt es wieder in voluminösen Flocken heraus.

B. *Reduktion von Tetramethylpyrranthrachinon mit Jodwasserstoff-Eisessig.*

1. *Langandauernde Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Chinon in offenem Gefäß* (vorläufiger Versuch).

0,9 g Chinon wurden 24 Stunden lang mit 50 g Eisessig und 20 g Jodwasserstoffsäure (1,97) am Rückflußkühler gekocht. Das Chinon ging langsam in Lösung. Die Flüssigkeit wurde dann durch Jodphosphonium von freiem Jod befreit. Zusatz von Wasser zum Filtrat verursachte flockige Fällung, die beim Alkalischmachen bedeutend zunahm. Die ausgefällte Substanz wurde abgesaugt, sie erwies sich als sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in verdünnter Säure, aus der sie mit Alkali wieder gefällt wird. Pikrinsäure gab eine amorphe, voluminöse, mißfarbige Fällung, die nicht gereinigt werden konnte. Nur in Spuren konnte ein in sternförmig vereinigten Nadeln krystallisierendes Pikrat beobachtet werden. Das ursprüngliche alkalische Filtrat des Reduktionsproduktes wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ammonsulfat gesättigt, ausgeäthert und der ätherische Auszug getrocknet. Nach dem Verdunsten verblieb ein wenig Öl, das weder mit Alkali gekocht, noch direkt mit Salzsäure erwärmt eine Fichtenspanreaktion gab. Ein Pikrat wurde nicht erhalten.

Die Mutterlauge von der Dampfdestillation wurde ihrerseits ausgeäthert. Aus dem stark eingeengten ätherischen Auszug krystallisierte eine geringe Menge

Digitized by Google

einer farblosen Substanz in kleinen, kurzen, dicken Prismen, die bei langsamem Erhitzen zwischen 340 und 350° teilweise in glänzenden derben Krystalltafeln sublimierte. Über freier Flamme etwas höher erhitzt, schmolz die Substanz unter Zersetzung. Sie erwies sich also identisch mit dem Tetramethylpyrranthron (XVI).

2. *Kurz andauernde Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tetramethylpyrranthrachinon in offenem Gefäß.*

Das Jodid des Dihydropyrranthrahydrochinons (Formel XIX).

2 g Tetramethylpyrranthrachinon werden in wenig Eisessig fein aufgeschlemmt, mit einem großen Überschuß einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig versetzt und wenige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Während eine geringe Menge des sofort gebildeten Reduktionsproduktes von vornherein ausgeschieden bleibt, geht der größte Teil des Chinons zuvor in Lösung. Nach kurzer Zeit, noch in der Wärme, krystallisiert dann die Jodverbindung in einem dicken Brei haardünner gelber Nädelchen aus, der nach einigem Stehen durch einen Neubauer-Tiegel abgesaugt und mit Äther von der anhaftenden Mutterlauge befreit wird. Das so gewonnene Rohprodukt erweist sich unter dem Mikroskop als vollkommen einheitlich und schmilzt bei 255°. Es wiegt trocken 2,6 g, das sind 90 Proz. Ausbeute der theoretisch möglichen Menge. In angefeuchtetem Zustande ist die erhaltene Substanz sehr empfindlich gegen den Luftsauerstoff, sie färbt sich beim Liegen oberflächlich rasch grün. Ihre Lösungen sind sehr wenig haltbar. Aus Alkohol, der seiner lösenden Wirkung nach als Mittel zur Reinigung besonders in Betracht käme, wird sie nur zum kleinsten Teil wieder als anscheinend unveränderter gelber Körper erhalten. Neben gelben ovalen, gurkenkernförmigen Blättchen fällt nämlich sehr bald eine feine grisierende farblose Materie aus der stark dunkel gewordenen alkoholischen Lösung aus; es ist dies das Anthron oder Anthranol. Essigäther löst sehr schwer mit

Digitized by Google

hellgelber Farbe, aber auch nur aus den ersten Auskochungen ist eine Krystallisation zu erhalten, und die in braungelben Stäbchen krystallisierte Portion stellt bereits ein verändertes Produkt dar, wie die Analyse desselben beweist. Ist das Rohprodukt durch mehrmaliges Auskochen mit Essigäther so rein geworden, daß es nur in ganz geringer Menge in diesem Mittel in Lösung geht, so ist aus solchen Lösungen kaum noch eine Krystallisation zu bekommen. Beim Einengen lassen sie ein schwarzbraunes Pulver fallen. Zu den Analysen wurde daher das durch Auskochen gereinigte Rohprodukt verwendet. Eine der Analysen stammt von einem beim Umkrystallisieren oxydierten Produkt.

I. 0,2070 g gaben 0,3634 CO_2 und 0,0941 H_2O.
0,2195 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 18° u. 720 mm Druck.
II. 0,2379 g „ 15,7 ccm „ „ 17° „ 713 mm „ .
III. 14,910 mg „ 25,605 CO_2 und 6,020 H_2O.
8,330 mg „ 5,292 AgJ.
IV. 15,635 mg, umkrystallisiert, gaben 24,370 CO_2 u. 5,755 H_2O.
4,955 mg gaben 0,315 ccm Stickgas bei 17° u. 704 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{17}N_2OJ$	Gef. I	II	III	IV	
C	47,18	47,88	—	46,84	42,51	(umkr.)
H	4,81	5,09	—	4,52	4,12	
N	7,87	7,49	7,29	—	6,93	
J	35,64	—	—	34,34	—	

Wichtig zur Beurteilung der Konstitution ist die

Einwirkung von Kupferpulver auf das Jodid des Dihydropyrranthrahydrochinons in Alkohol.

Das gelbe jodwasserstoffsaure Salz wird mit etwas Kupferpulver gemengt, mit absolutem Alkohol übergossen und ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene und filtrierte Lösung besitzt so außerordentlich starke tiefblaue Fluorescenz, daß sie in der Aufsicht als völlig undurchsichtig erscheint. Beim Einengen geht die Intensität dieser Fluorescenz etwas zurück, und aus der

Digitized by Google

Lösung krystallisiert in seinen charakteristischen, an die Pariser Gipszwillinge erinnernden Krystallen, die hier völlig farblos erhalten werden, das auch durch Reduktion des Tetramethylpyrranthrachinons durch Zink in Eisessig gewonnene Tetramethylpyrranthranol (XVII). Die Identität mit dieser Substanz wird außer durch die Krystallform auch erwiesen durch den Schmelzpunkt von 358 bis 360° unter Zersetzung und teilweiser Sublimation, und den Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit Pyrranthranol, der keine Depression ergibt. Da die alkoholische Lösung des hier gewonnenen Anthranols wie auch diejenige des durch Reduktion von Chinon mittelst Zinkstaub und Eisessig dargestellten nur relativ schwache Fluorescenz aufweist, so dürfte in der ursprünglichen, so überaus intensiv fluorescierenden alkoholischen Lösung ein Zwischenprodukt, nämlich das hypothetische Dihydropyrranthrahydrochinon (XX) vorliegen, dessen Jodid das durch gelinde Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tetramethylpyrranthrachinon erhaltene gelbe Reduktionsprodukt ist. Dieses Jodid vom Schmelzp. 255° wird aus dem Anthranol mit Jodwasserstoffsäure leicht wieder zurückerhalten. Mit gleicher Leichtigkeit krystallisieren aus den konzentrierten angesäuerten, intensiv gelben alkoholischen Lösungen des Anthranols die Salze anderer Säuren, z. B. das Sulfat, in schönen gelben Nadeln, die aber sehr bald mißfarbig werden. Auch bei der Bildung des Pyrranthranols mit Zink und Eisessig aus dem Tetramethylpyrranthrachinon wird daher in der zunächst erhaltenen braungelben Eisessiglösung ein Salz, das Acetat des Dihydropyrranthrahydrochinons anzunehmen sein, das beim Verdünnen dieser Lösung durch Hydrolyse in das Anthranol zerfällt.

Wie aus dem gelben Jodkörper also auf einfache Weise das Anthranol entsteht, so bildet sich in gleich einfacher Reaktion, nämlich durch Abspaltung von Jodwasserstoff mittelst Pyridin, aus ihm das Tetramethylpyrranthron.

Digitized by Google

Einwirkung von Pyridin auf das Jodid des Tetramethyldihydropyrranthrahydrochinons.

Das jodwasserstoffsaure Salz wird mit Pyridin übergossen, wobei es sofort feinpulvrig und farblos wird, ohne sichtbar in Lösung zu gehen. Nach kurzem Stehen wird aufgekocht und filtriert. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther stellt das gewonnene Produkt ein rein weißes, feinkörniges Pulver dar, das sich als praktisch unlöslich erweist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es zeigt den bereits bekannten Schmelzpunkt, der auch dem Anthranol indirekt zukommt, von 358° unter Zersetzung und teilweiser Sublimation. Das Sublimat bildet quadratische Platten mit zwei gegenüberliegenden abgeschnittenen Ecken. Die Analyse bestätigt die Identität der hier gewonnenen Substanz mit dem aus Tetramethylpyrranthrachinon mit Zink und Eisessig erhaltenen Pyrranthron (XVI).

10,250 mg gaben 27,620 CO_2 und 6,290 H_2O.
3,967 mg „ 0,441 ccm Stickgas bei 15° u. 718 mm Druck (red.).

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$	Gef.
C	73,64	73,49
H	7,07	6,87
N	12,28	12,45

Neben dem Anthron bildet sich bei Einwirkung von Pyridin auf das Jodid stets ein in Pyridin mit rein blauer Farbe löslicher Farbstoff, der beim Kochen des gelben Jodkörpers mit viel Pyridin unter Kohlensäure in der Hauptmenge entstehen kann. Auch unter den aus essigätherischen Lösungen des Jodids herauskommenden dunkel gefärbten Produkten scheint er in Spuren vorhanden zu sein. Aus seiner Lösung in Pyridin, die kein Spektrum aufweist, krystallisiert er zuweilen in ganz geringer Menge aus und bildet dann ein metallglänzendes Pulver mit rosaviolettem Oberflächenglanz. Bei Einengen seiner Lösungen oder Verdunsten derselben an der Luft geht er zugrunde.

Digitized by Google

Kleinere Mengen des gelben Jodids lassen sich mit kaltem Pyridin in Lösung bringen. Diese Lösung ist zunächst gelb gefärbt. Die Färbung verschwindet aber nach wenigen Augenblicken, um in der Regel dann der blauen des Farbstoffs Platz zu machen. Aus solchen Lösungen lassen sich nach längerem Stehen zuweilen Krystallisationen erhalten, die sehr verschiedenes Aussehen haben und möglicherweise verschiedenen Körpern angehören. Die einen sind farblose rhombische Blättchen mit stark ausgezogener Längsachse, die oft abgeschnittene Spitzen haben, oder auch Schotenform zeigen. Die anderen sind kleine, annähernd würflige Rhomboeder mit verschiedenen Kombinationsflächen, die vereinzelt zu Säulen ausgebildet sind und dann oft Durchwachsungszwillinge darstellen. Die letzteren erinnern manchmal an die Krystalle, die durch Sublimation des Tetramethylpyrranthrons entstehen.

Oxydation von Tetramethylpyrranthrachinon.

Nachdem mehrere mit größeren Substanzmengen ausgeführte Versuche, das Tetramethylpyrranthrachinon in schwefelsaurer Suspension mit Chromsäure zu oxydieren, ergeben hatten, daß dasselbe fast völlig bis zu Essigsäure verbrannt worden war, soweit es nicht ganz unangegriffen geblieben, wurde versucht, das Chinon bei möglichst niederer Temperatur in konzentriert schwefelsaurer Lösung zu oxydieren.

1 g reines Chinon wurde in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die undurchsichtig braunrote Lösung bei -5° bis -3° allmählich mit 1,4 g Chromsäure, entsprechend 10 Atomen Sauerstoff, mit einem Gemisch von 80 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und die entstandene braune Lösung erschöpfend ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszug wurde eine sehr kleine, wenn auch im Verhältnis zu vorangegangenen Versuchen größere Menge fester Substanz gewonnen, die sich in

Digitized by Google

einen sauren und einen basischen Teil trennen ließ. Aus beiden Teilen ließen sich Krystallisationen nicht gewinnen.

Salpetersäure zerstört das Chinon. Unter gewissen Bedingungen scheint es wenigstens möglich zu sein, Methylgruppen des Tetramethylpyrranthrachinons zu Carboxyl zu oxydieren. Es wurden in kleiner Menge alkalilösliche Produkte erhalten, die aus diesen Lösungen durch Säure wieder ausgeflockt wurden und noch ähnliche Eigenschaften zu haben schienen, wie das Chinon selbst. Bei der Oxydation des Pyrranthrachinons mit Perhydrol in konzentriert schwefelsaurer Lösung trat sehr stark der Geruch nach Maleinimidderivaten auf, die Isolierung derselben wurde aber durch die lästigen Eigenschaften des gleichzeitig reichlich entstehenden Acetylperhydrols verhindert. Da bei der Oxydation des Tetramethylpyrranthrachinons Citrakonimid zu erwarten ist und dieses, wie wir früher fanden, außerordentlich leicht durch Oxydationsmittel zu Essigsäure verbrannt wird, so ist dieses bisher am leichtesten zugängliche Pyrranthrachinon nicht das günstigste Versuchsobjekt für solche Oxydationsvorgänge. Wir werden daher baldmöglichst diese Versuche mit günstigeren Objekten wiederholen und namentlich die Reduktionsprodukte der Chinone daraufhin studieren.

Hexamethylpyrranthrachinon (Formel X).

3 g der N-α,β-Trimethylpyrrol-β'-carbonsäure[1]) vom Schmelzp. 229° wurden 14 Stunden lang mit 40 g Essigsäureanhydrid am Rückfluß gekocht. Aus der Essigsäureanhydridlösung krystallisierte dann das neue Chinon beim Kühlen in einer Kältemischung in glänzenden kaliumbichromatroten, derben Prismen. Ausbeute 0,47 g, das sind 18 Proz. der Theorie. Das Hexamethylpyrranthrachinon ist mäßig schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Äther, kaum in Wasser

[1]) Piloty und Wilke, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1601 (1913).

Digitized by Google

leicht in Eisessig. Es krystallisiert aus Alkohol und Essigäther in kleinen rhombischen Tafeln und stellt dann, rasch auskrystallisiert, ein glänzendes mennigrotes Pulver dar. Schmelzp. 334°, scharf unter teilweiser Sublimation. Es sublimiert ohne Verkohlung in wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln.

0,1544 g gaben 0,4018 CO_2 und 0,0943 H_2O.
0,1516 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2$	Gef
C	71,07	70,97
H	6,72	6,83
N	10,37	10,45

Die Mutterlauge vom Hexamethylpyrranthrachinon wurde in der gleichen Weise verarbeitet, wie das beim Tetramethylpyrranthrachinon geschehen war. Es wurde ein Öl isoliert, das beim Kochen mit viel Wasser zum größten Teil in Lösung ging. Beim Erkalten krystallisierte eine leicht gelb gefärbe Substanz in schmetterlingsflügelförmigen, zu Rosetten vereinigten Krystallblättern, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als regenerierte Trimethylpyrrolcarbonsäure erkannt wurde. Dieselbe lag wahrscheinlich als Derivat ihres gemischten Anhydrides vor, welches beim Kochen mit Wasser zerlegt wurde. Die wäßrige Mutterlauge der Säure färbte sich beim Stehen an der Luft schön violettrot, durch Alkali schlägt diese Färbung in gelb um, Säure regeneriert die rote Farbe. Es wurde daraufhin festgestellt, daß die α,β-N-Trimethylpyrrol-β'-carbonsäure, mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd erwärmt, diese intensiv rotviolette Färbung gibt.

Reduktion von Hexamethylpyrranthrachinon mit Zinkstaub in Eisessig. Hexamethylpyrranthranol.

1 g Hexamethylpyrranthrachinon wurde in Eisessig gelöst auf dem Wasserbade erwärmt, und Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben, bis die dunkelrote Farbe der Lösung in braungelb umgeschlagen war. Die mit

Digitized by Google

Wasser ausgefällte, feinpulvrige neue Substanz krystallisierte aus Essigäther in sechsseitigen Blättchen, aus Alkohol bei langsamem Abkühlen in mattglänzenden, leicht bräunlich gefärbten Rosetten sechsseitiger Blätter, aus konz. Lösung bei rascher Kühlung in bronzeschimmernden Krystallaggregaten vom Schmelzp. 274° (rasch erhitzt). Äther löst die Substanz kaum. Verdünnte alkoholische Lösungen fluorescieren schwach. Schwefelsäure allein färbt die alkoholische Lösung intensiv gelb. Zusatz von Eisenchlorid bewirkt eine vergängliche tiefe violettrote Färbung. Die Analyse stimmt auf ein Hexamethylpyrranthron bzw. -anthranol.

I. 0,1288 g gaben 0,3534 CO_2 und 0,0915 H_2O.
0,1272 g „ 12,7 ccm Stickgas bei 18° u. 715 mm Druck.
II. 10,900 mg „ 29,755 CO_2 und 7,615 H_2O.
4,250 mg „ 0,414 ccm Stickstoff bei 20° u. 713 mm Druck

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O$	Gef. I	II
C	74,95	74,83	74,45
H	7,87	7,95	7,82
N	10,94	11,02	10,65

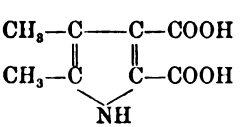
Da die Bildung des Reduktionsproduktes in gemäßigter Reaktion erfolgte und seine Isolierung rasch erfolgen konnte, da ferner die Färbung alkoholischer Lösungen durch Schwefelsäure die Bildung gelber Salze beweist und, wie ausdrücklich festgestellt werden konnte, auch mit Jodwasserstoff eine Verbindung durch Anlagerung entsteht, die dem Jodid des Tetramethyldihydropyrranthrahydrochinons analog ist, so muß das obige Produkt der Reduktion als Hexamethylpyrranthranol angesehen werden. Da aber dieser Körper durch die Einwirkung der an den Stickstoffatomen stehenden Alkylgruppen in Löslichkeit und Schmelzpunkt immerhin um einiges den Verhältnissen näher gerückt erscheint, die in der Anthrachinonreihe bestehen, so ist wohl ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden desmotropen Formen, zwischen Pyrranthranol und Pyrranthron hier nicht unwahrscheinlich.

Digitized by Google

Die alkoholische Mutterlauge des Reduktionsproduktes wurde eingeengt und gekühlt. Es zeigte sich, daß das Pyrranthranol quantitativ auskrystallisiert war. Dagegen fällte Wasser aus der Mutterlauge voluminöse gelbliche Flocken, die mit gelber Farbe leicht löslich waren in den meisten Lösungsmitteln.

Die ursprüngliche essigsaure Mutterlauge vom Reduktionsprodukte wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem eingedunsteten ätherischen Auszug schieden sich farblose Krystalle in kleiner Menge aus, die sich dann nicht wieder in Äther lösten und daher leicht von anhaftendem Öl befreit werden konnten. Aus wenig Alkohol krystallisierte die Substanz in schönen farblosen, zu dicken Prismen ausgezogenen, sechsseitigen Tafeln, die meist in Rosetten vereinigt waren. Schmelzpunkt 237°.

Es sei hier im Hinblick auf eine wiederholt zitierte frühere Mitteilung[1]) die Analyse der *α,β-Dimethylpyrrol-α',β'-dicarbonsäure*



nachgeholt. Der Schmelzpunkt der aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser krystallisierten Verbindung ist auf 223,5° zu berichtigen.

0,1509 g gaben 0,2896 CO_2 und 0,0697 H_2O.
0,1523 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 15° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9NO_4$	Gef.
C	52,44	52,34
H	4,95	5,17
N	7,65	7,67

Das Dikaliumsalz der Säure krystallisiert in wasserhellen, perlmutterglänzenden, sechsseitigen Tafeln.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2587 (1913).

Digitized by Google

Das Fluorescein der α,β-Dimethylpyrrol-α',β'-dicarbonsäure wurde bisher aus dieser Pyrrol-o-phthalsäure ihrer großen Empfindlichkeit wegen direkt nicht erhalten. Beim Erhitzen der Dicarbonsäure mit Resorcin und konz. Schwefelsäure, Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser und Alkalischmachen wurde aber doch eine geringe grüne Fluorescenz beobachtet, welche die Bildung des Fluoresceins in geringer Menge anzeigte. Oxalsäure als wasserentziehendes Mittel, das eine schonendere Arbeitsweise erlaubt hätte, kam leider nicht in Betracht, da sie die Bildung eines Farbstoffs bewirkt, wie eine solche näher untersucht wurde bei der

Einwirkung von Oxalsäure auf die α,β-Dimethylpyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthylestersäure (a. a. O.).

In einem Kölbchen wurden 2 g dieser Estersäure mit 20 g unentwässerter Oxalsäure erhitzt, die Masse schmolz bei etwa 95° zusammen, dann stieg die Innentemperatur langsam. Als sie 105° erreicht hatte, wurde die Operation unterbrochen. Die Reaktionsmasse war so etwa 5 Minuten lang in Fluß, längeres und höheres Erhitzen ist unbedingt zu vermeiden. Nach dieser Zeit war die Estersäure quantitativ verändert. Die intensiv gefärbte grünschimmernde Schmelze wurde in mäßig konz. Salzsäure gelöst, die tief violettrote Lösung filtriert und dem Filtrat der Farbstoff durch Chloroform entzogen. Diese Auszüge sind in dicker Schicht braunrot, in dünner Schicht violettrot gefärbt. Sie wurden mit Chlorcalcium getrocknet und eingedunstet. Der Farbstoff blieb als metallglänzende grüne Kruste zurück.

0,2066 g gaben 0,0690 AgCl, d. i. 8,26 Proz. Cl.

Der Farbstoff scheint nicht ein Tripyrrylmethanfarbstoff zu sein, nach Analogie etwa mit dem auf gleiche Weise aus Carbazol entstehenden Carbazolblau[1]), sondern

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1904 (1890).

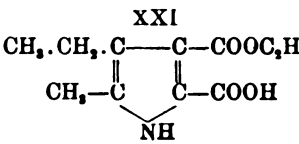
Digitized by Google

scheint in die Klasse der Dipyrrylmethenfarbstoffe[1]) zu gehören. Sein Spektrum ist denen der Farbstoffe dieser Klasse ähnlich.

II. Über das α-Methyl-β-äthylpyrrol und seine Derivate.

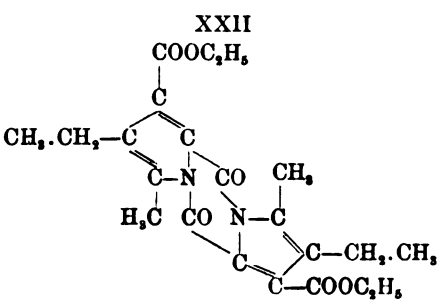
Wir haben, namentlich um weitere Derivate von Pyrranthrachinonen zu erhalten, die Kondensation von 2-Amino-pentan-3-on mit Oxalessigester zur α-Methyl-β-äthylpyrrol-α'-carboxy-β'-carboxyäthylestersäure

XXI



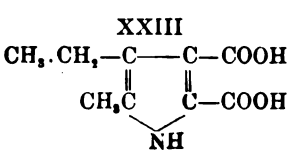
weiter verfolgt.[2]) Aus diesem Körper haben wir folgende Derivate experimentell abgeleitet:

XXII



α,α-Dimethyl-β,β-diäthylpyrocolldicarbonsäureester

XXIII



α-Methyl-β-äthylpyrrol-α',β'-dicarbonsäure

ferner die α-Methyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäure (V) und ihren Ester und

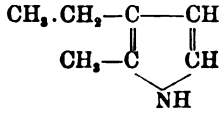
---

[1]) Piloty, Stock und Dormann, Ber. d. d. chem. Ges. **74**, 400 (1914).

[2]) Piloty und Wilke, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2591 (1912).

Digitized by Google

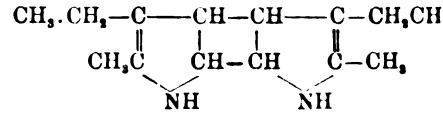
XXIV



α-Methyl-β-äthylpyrrol

und

XXV



Bis-α-methyl-β-äthylpyrrol

außerdem stellten wir die N-methylierten Derivate der Monocarbonsäure (V) und des Pyrrols (XXIV) dar. Aus der Monocarbonsäure (V) und der N-Methylmonocarbonsäure (V) wurden endlich die Pyrranthrachinonderivate abgeleitet, welche den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Körpern analog sind.

α-Methyl-β-äthylpyrrol-α'-carboxy-β'-carboxyäthylestersäure (Formel XXI).

Es erwies sich als vorteilhaft, zur Kondensation mit Aminopentanon nicht den Oxalessigester, sondern die Estersäure, welche nach Wislicenus[1]) dargestellt wurde, zu verwenden. 4 g Oxalessigestersäure wurden in einer Lösung von 2,8 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser gelöst und dann 3,5 g Aminopentanonchlorhydrat in 10 ccm Wasser hinzugefügt. Die überstehende Luft in der verschlossenen Flasche wurde durch Wasserstoff verdrängt, um einer Pyrazinbildung möglichst vorzubeugen. Die Kondensation beginnt augenblicklich und es tritt alsbald eine reichliche Abscheidung von Krystallen ein, die nach mehrtägigem Stehen im Wärmeschrank bei 40° beendet ist. Der abfiltrierte Niederschlag wurde zur Entfernung des Pyrazins mit Dampf behandelt und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die Estersäure erscheint daraus in weißen prismatischen Stäbchen vom Schmelzp. 175°. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proz. der Theorie. Die Substanz ist unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, spielend leicht in Natronlauge.

0,1935 g gaben 0,4162 CO_2 und 0,1192 H_2O.
0,1653 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 18,5° u. 714 mm Druck.

[1]) Diese Annalen **246**, 328 (1888).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{15}NO_4$	Gef.
C	58,67	58,66
H	6,67	6,89
N	6,22	6,12

Dimethyldiäthylpyrocolldicarbonsäureester (XXII).

2 g Methyläthylpyrrolcarboxycarboxäthylestersäure wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der Kolbeninhalt mit viel Wasser versetzt und mit trockener Soda stark alkalisch gemacht. Der gelbe flockige Niederschlag des Pyrocolls wurde mit Soda ausgekocht, und die vereinigten Filtrate ergaben nach dem Ansäuern die unverbrauchte Estersäure. Das Pyrocoll ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol mäßig leicht, in Benzol leicht löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es verfilzte, seidenglänzende, gelblichweiße Nadeln vom Schmelzp. 159°.

0,1661 g gaben 0,3871 CO_2 und 0,0986 H_2O.
0,1567 g „ 10 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_6$	Gef.
C	63,77	63,56
H	6,28	6,62
N	6,76	7,09

α-Methyl-β-äthylpyrrol-α',β'-dicarbonsäure (XXIII).

Aus der Estersäure (XXI) erhält man die Dicarbonsäure durch 2stündiges Verseifen mit Alkali und vorsichtiges Ansäuern der gekühlten Lösung. Diese Säure schmeckt widerlich süß und ist in Wasser und Äther ziemlich schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. Aus Äther oder 50prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, erscheint sie in kurzen prismatischen Säulen vom Schmelzp. 200°.

0,1595 g gaben 0,3221 CO_2 und 0,0866 H_2O.
0,1500 g „ 9,7 ccm Stickgas bei 17° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_4$	Gef.
C	54,82	55,07
H	5,58	6,07
N	7,11	7,20

Digitized by Google

α-Methyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäureester (V).

31 g der Estersäure (XXI) wurden, unter Überleiten von Kohlensäure, über den Schmelzpunkt auf 210° erhitzt. Unter lebhaftem Aufbrausen entwickelte sich Kohlendioxyd. Nach etwa 20 Minuten war die Reaktion zu Ende und beim Erkalten erstarrte die Schmelze krystallinisch. Die Masse wurde in Alkohol aufgenommen, von etwas unveränderter Estersäure abfiltriert und mit viel Wasser versetzt, wobei der Ester als flockige Fällung abgeschieden wurde. Er ist in Wasser und Petroläther unlöslich, in Alkohol und Essigäther leicht, in Äther sehr leicht löslich. Aus einem Gemisch von Essigäther und Petroläther krystallisiert der Ester in Form verfilzter, schwach rosa gefärbter Nadeln vom Schmelzp. 108°.

0,1844 g gaben 0,4471 CO_2 und 0,1418 H_2O.
0,1079 g „ 7,3 ccm Stickgas bei 19° und 720,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO_2$	Gef.
C	66,29	66,13
H	8,28	8,60
N	7,73	7,49

α-Methyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäure (V).

Nach 3—4stündigem Verseifen des Esters mit 50 prozentiger Kalilauge wurde die Carbonsäure durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Sie ist in Petroläther unlöslich, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Essigäther und Äther mittelschwer, in Chloroform leicht löslich. Aus Chloroform erscheint die Carbonsäure als beinahe farblose, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 128°.

0,1389 g gaben 0,3180 CO_2 und 0,0910 H_2O.
0,1254 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 18° und 725 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$	Gef.
C	62,74	62,44
H	7,19	7,33
N	9,14	9,28

Digitized by Google

α-Methyl-β-äthylpyrrol (XXIV).

3,7 g Carbonsäure wurden in Pastillen gepreßt und im Vakuum über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung eintrat und das Pyrrol überdestillierte. Das Pyrrol wurde in Äther aufgenommen, mit wenig verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und fraktioniert. Es siedete bei 15 mm Druck von 75 bis 77°.

0,1970 g gaben 0,5546 CO_2 und 0,1814 H_2O.
0,2072 g „ 24,4 ccm Stickgas bei 14,5° und 721,5 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{11}N$	Gef.
C	77,07	76,78
H	10,09	10,30
N	12,84	13,13

Das *Pikrat* ist das Salz des Bispyrrols (XXV) und fällt aus feucht ätherischer Lösung in orangegelben, abgerundeten, länglichen, rhombischen Platten, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzp. 136° zeigten.

0,1993 g gaben 0,3918 CO_2 und 0,1009 H_2O.
0,1580 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 17° und 724,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{25}N_5O_7$	Gef.
C	53,69	53,62
H	5,59	5,66
N	15,66	15,91

Bis-α-methyl-β-äthylpyrrol (XXV).

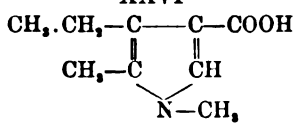
Beim Einleiten vom Salzsäuregas in die trockenätherische Lösung des α-Methyl-β-äthylpyrrols entsteht das salzsaure Salz des Bispyrrols, welches beim Abdunsten der ätherischen Lösung als feste krystallinische Masse hinterbleibt und äußerst hygroskopisch ist. Nach dem Auflösen in Eiswasser und Befreien der Base durch Natronlauge kann das Bispyrrol der wäßrigen Lösung durch Äther entzogen werden. In analoger Weise kann diese Base auch aus dem Pikrat regeneriert werden. Sie stellt nach dem Abdunsten des Äthers einen zähen, farblosen Sirup dar, den wir bisher nicht zum Krystallisieren bringen konnten. Er siedet, soweit die kleinen bisher ver-

Digitized by Google

fügbaren Mengen beobachten ließen, unter 15 mm Druck etwa bei 172°. Auch das destillierte Produkt krystallisierte bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank nur teilweise. Aus der destillierten Base wurde das orangegelbe Pikrat vom Schmelzp. 136° zurückgebildet.

α-N-Dimethyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäure.

XXVI



Zu einem Mol. des sorgfältig getrockneten, in trocknem Benzol gelösten α-Methyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäureesters wurde 1 Mol. metallisches Kalium hinzugefügt und unter ständigem Rühren mit der Turbine so lange bis zum leichten Sieden des Benzols unter Rückflußkühlung erhitzt, bis die letzten Anteile des Kaliums keinen Wasserstoff mehr entwickelten. Nach weiterem Verdünnen mit trocknem Benzol wurde 1 Mol. frisch destilliertes Dimethylsulfat tropfenweise hinzufließen gelassen, wobei die Reaktion augenblicklich unter Erwärmen eintrat. Nach dem vollständigen Eintragen des Dimethylsulfats wurde noch etwa $^1/_2$ Stunde die Flüssigkeit im Sieden erhalten, vom abgeschiedenen methylschwefelsauren Kalium abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der entstandene methylierte Ester ist ein Öl, welches nicht weiter gereinigt, sondern sofort mit 30 prozentigem methylalkoholischen Kali verseift wurde. Die Verseifung war nach 10stündigem Kochen nahezu vollständig. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, um unveränderten Ester und den Methylalkohol möglichst vollständig zu entfernen, und dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Carbonsäure in Form monokliner Nadeln ausfiel. Sie ist unlöslich in Äther, Petroläther und Essigäther, in Wasser sehr schwer, in Cloroform und Alkohol leich-

Digitized by Google

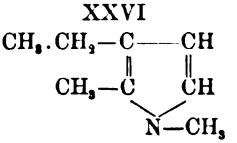
ter löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt sie den Schmelzp. 210°.

0,1883 g gaben 0,4462 CO_2 und 0,1375 H_2O.
0,1511 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 12° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}NO_2$	Gef.
C	64,67	64,63
H	7,78	8,17
N	8,32	8,58

α-N-Dimethyl-β-äthylpyrrol.

XXVI



6,2 g der Carbonsäure wurden, unter Überleitung von Kohlensäure, über den Schmelzpunkt auf 230° erhitzt, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung eintrat und das freie Pyrrol in die Vorlage destillierte. Dabei ging eine geringe Menge einer farblosen, in weißen prismatischen Nadeln krystallisierenden Substanz in die Vorlage mit über, die nicht weiter untersucht werden konnte. Das Pyrrol wurde durch Destillation im Vakuum rektifiziert und siedete bei 10 mm Druck von 59—61°.

0,1807 g gaben 0,5154 CO_2 und 0,1737 H_2O.
0,1560 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 12,5° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}N$	Gef.
C	78,05	77,79
H	10,57	10,76
N	11,38	11,36

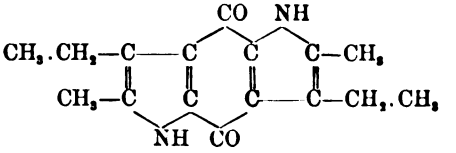
Auch aus diesem Pyrrol konnte ein dem Hämopyrrole-Pikrat identisches Salz nicht gewonnen werden. Die ätherische Lösung der Base lieferte mit ätherischer Pikrinsäurelösung nur einen hellbraunen Sirup, der aber nicht krystallinisch erstarrte.

Digitized by Google

III. Pyrranthrachinon und seine Derivate, welche sich von der α-Methyl-β-äthylpyrrol-β'-carbonsäure ableiten.

Dimethyl-diäthylpyrranthrachinon.

XXVIII



2 g der Carbonsäure (XXVI) wurden mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid 11 Stunden im Einschlußrohr auf 170° erhitzt. Das Chinon erschien nach dem Abkühlen des Rohres in tief braunroten Prismen, welche von der dunkeln Mutterlauge abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute 1,2 g, d. i. 60 Proz. der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin stellt es ein tief braunrotes Pulver von mikroskopischen Prismen dar, welche unter teilweiser Zersetzung sublimieren. Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Chinolin und Pyridin schwer, in Nitrobenzol, Anilin und Paraffin etwas leichter löslich.

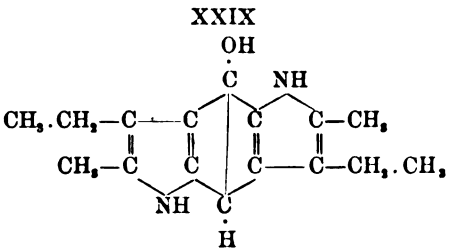
0,1228 g gaben 0,3192 CO_2 und 0,0768 H_2O.

0,1132 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2$	Gef.
C	71,11	70,89
H	6,67	7,00
N	10,37	10,63

Dimethyl-diäthylpyrranthranol.

XXIX



Man suspendiert 1 g des Pyrranthrachinons (XXVIII) in etwa 100 g Eisessig, erhitzt zum Sieden und trägt

Digitized by Google

unter Umschütteln etwa 4 g Zinkstaub ein, wobei unter lebhafter Wasserstoffentwicklung allmählich Entfärbung und Lösung des Chinons eintritt. Beim Filtrieren der Lösung in viel kaltes Wasser fällt ein sehr feinpulvriger, fast farbloser Niederschlag aus, der möglichst rasch auf einem glatten Filter filtriert wird. Das Anthranol löst sich ziemlich schwer in den meisten Lösungsmitteln und läßt sich am besten aus Alkohol umkrystallisieren. Beim längeren Stehen in der Kälte scheidet sich aus der alkoholischen Lösung das Anthranol in kleinen prismatischen Säulen und Tafeln ab, die unscharf bei etwa 305—310° schmelzen. Ausbeute an Rohprodukt etwa 74 Proz. der Theorie. Die Substanz scheint bei der Zersetzung sehr schwer verbrennliche Kohle zu hinterlassen. Trotz Verbrennung im Schiffchen mit Kaliumbichromat und Bleichromat sind die Werte für Kohlenstoff etwas zu niedrig; jedoch stehen die Werte den theoretischen für das Pyrranthranol am nächsten. Dafür, daß das Reduktionsprodukt das Pyrranthranol ist, spricht ferner die Beobachtung, daß seine alkoholische Lösung sich zunächst mit verdünnter Schwefelsäure gelb und dann bei Zusatz von Eisenchlorid purpurrot färbt; ein Färbung, die bald wieder verschwindet.

I. 0,1575 g gaben 0,4277 CO_2 und 0,1166 H_2O.
II. 0,1115 g „ 0,3032 CO_2 und 0,0832 H_2O.
0,1362 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 17° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O$	Gef. I	Gef. II
C	75,00	74,06	74,16
H	7,81	8,28	8,35
N	10,94	—	11,09

Tetramethyl-diäthylpyrranthrachinon (XI).

0,8 g der N-methylierten Carbonsäure (XXVI) vom Schmelzp. 210° wurden mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr 11 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich aus der dunklen Mutterlauge plattige und spießförmige, bis zu 1 cm lange,

Digitized by Google

dunkel rotbraune Krystalle abgeschieden. Die Ausbeute betrug etwa 15 Proz. der Theorie. Das Chinon ist in Alkohol und Essigäther ziemlich leicht, in Chloroform leicht, in Äther und Petroläther ziemlich schwer löslich. Aus Alkohol und Essigäther umkrystallisiert, bildet es prismatische, lebhaft rotgefärbte Nädelchen vom Schmelzp. 234°

0,1445 g gaben 0,3825 CO_2 und 0,0991 H_2O.
0,1402 g „ 12 ccm Stickgas bei 16,5° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O_2$	Gef.
C	72,48	72,19
H	7,38	7,67
N	9,39	9,56

Tetramethyl-diäthyl-pyrranthranol.

Das Anthranol wird in der gleichen Weise aus dem N-methylierten Pyrranthrachinon (XI) durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig dargestellt, wie es beim nicht N-methylierten geschildert wurde, und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, rhombische Tafeln, die unscharf zwischen 194 und 200° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 87 Proz. der Theorie. Das Verhalten gegen Schwefelsäure und Eisenchloridlösung ist ebenso wie bei dem nicht N-methylierten Anthranol.

0,1459 g gaben 0,4084 CO_2 und 0,1146 H_2O.
0,1547 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 16° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O$	Gef.
C	76,06	76,34
H	8,45	8,78
N	9,86	9,94

Die Mittel, mit welchen die Kosten der beiden vorliegenden Arbeiten bestritten wurden, hat uns die kgl. Akademie der Wissenschaften zu München aus der „Wilhelm Königs-Stiftung zum Adolf von Baeyer Jubiläum“ zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unsren gebührenden Dank aussprechen.

Digitized by Google

Über die Hydrierung des Cinchonins;[1]

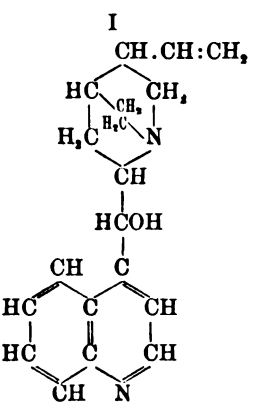
von *Martin Freund* und *J. A. W. Bredenberg.*

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt. Institut des phys. Vereins.)

(Eingelaufen am 18. September 1914.)

Die Arbeiten über die Konstitution der Chinaalkaloide[2]), welche sich über viele Jahrzehnte erstreckt haben und von verschiedenen Forschern ausgeführt wurden, sind in letzter Zeit zu einem gewissen Abschluß gelangt.

Das Cinchonin besitzt demzufolge die Formel:



welche zwei durch Reduktionsmittel angreifbare Stellen, die Vinylgruppe und den Pyridinkomplex, aufweist. Versuche zur Reduktion des Cinchonins sind früher verschiedentlich unternommen worden. Schon im Jahre 1873[3]) hat W. Zorn Cinchonin in essigsaurer Lösung mit Na-

[1]) Vgl. die Inauguraldissertation von Apotheker J. Anton W. Bredenberg, Erlangen 1914.

[2]) Ezio Commanducci. Die Konstitution der Chinaalkaloide. Deutsche Ausgabe von Dr. W. Roth, Verlag Enke, Stuttgart 1911.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 8, 293 (1873).

Digitized by Google

triumamalgam behandelt. Er bekam eine Mischung von zwei Reduktionsprodukten, von denen eines in Äther löslich, das andere darin unlöslich war; dieser Teil krystallisierte aus Alkohol in farblosen Schuppen (Schmelzpunkt 257—258°). Er stellte für dieses Präparat die Formel $C_{20}H_{26}N_2O$ auf und nahm an, daß das Cinchonin, welchem damals die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zuerteilt wurde, zwei Wasserstoffatome aufgenommen habe.

Der in Äther lösliche Teil war amorph. Beide Produkte verhielten sich wie sekundäre Aminbasen. Später hat Skraup[1]) gezeigt, daß die krystallisierte, von Zorn erhaltene Base die Zusammensetzung $(C_{19}H_{23}N_2O)_2$ hat und als Dihydrodicinchonin zu betrachten ist.

Konek von Norwall[2]) gibt an, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Cinchonin, gelöst in absolutem Alkohol, zwei Wasserstoffatome, bei der Einwirkung von Natrium auf Cinchonin, gelöst in siedendem Amylalkohol, vier Wasserstoffatome aufgenommen werden.

In beiden Fällen waren die Reduktionsprodukte amorph, doch gelang es ihm, aus der mit Natrium und Amylalkohol gewonnenen Substanz mit salpetriger Säure eine aus Nadeln bestehende Verbindung $C_{19}H_{25}N_2(NO)O$, HNO_2, zu erhalten, die er als Nitrit des Nitrosotetrahydrocinchonins ansprach.

Julius Tafel[3]) wandte im Jahre 1901 die von ihm aufgefundene elektrolytische Reduktionsmethode auf Chinin, Cinchonin und andere Chinaalkaloide an, wobei sich zeigte, daß die erwähnten Alkaloide vier Wasserstoffatome aufnahmen. Auch Tafel, der bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Stromstärken arbeitete, gelangte nur zu amorphen Körpern.

Obwohl bei den bisher erwähnten Verbindungen sich

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 311 (1878).

[2]) Monatsh. f. Chem. **16**, 321 (1895) u. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1637 (1895).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3299 (1901).

Digitized by Google

nichts darüber aussagen läßt, an welcher Stelle des Alkaloidmoleküls die Wasserstoffatome aufgenommen worden sind, so ist doch zu vermuten, daß sie im Pyridinkomplex zu finden sind. Mit Sicherheit ist dagegen von Paal[1]) festgestellt worden, daß, wenn man Cinchonin nach seiner Methode, also mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium behandelt, zwei Wasserstoffatome und zwar an die Vinylgruppe des Chinuclidinkomplexes addiert wurden. Das aus Cinchonin dabei entstehende Dihydrocinchonin erwies sich nämlich identisch mit dem natürlich vorkommenden Cinchotin.

Das sind im wesentlichen die Angaben, welche sich in der Literatur über Versuche zur Reduktion des Cinchonins vorfinden. Wir haben es unternommen, das Verhalten des Cinchonins bei der elektrolytischen Reduktion, welches Tafel bereits zum Gegenstand des Studiums gemacht hatte, nochmals nachzuprüfen und konnten bestätigen, daß dabei auf ein Molekül Cinchonin zwei Moleküle Wasserstoff verbraucht werden. Im Gegensatz zu Tafel gelang es uns aber, das Reduktionsprodukt in zwei Teile zu zerlegen, von denen einer ölig, der andere fest war, sich gut umkrystallisieren ließ (Schmelzp. 135 bis 136°) und gut krystallisierende Salze und Derivate lieferte. Beide Anteile, der ölige und der krystallisierte, zeigen die Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2$. Die Reduktion hat sich also gemäß der Gleichung

$$C_{19}H_{22}N_2O + 4H = C_{19}H_{24}N_2 + H_2O$$

unter Eliminierung des Sauerstoffs vollzogen.

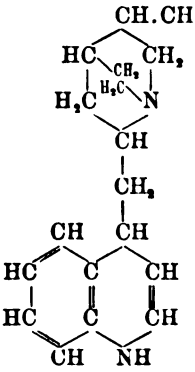
Wir haben nur die krystallisierte Base eingehend untersucht und dabei gefunden, daß von den verschiedenen Formeln, welche für ein derartig zusammengesetztes Reduktionsprodukt des Cinchonins sich aufstellen lassen, allein die beiden folgenden (II bzw. III) in Betracht kommen:

---

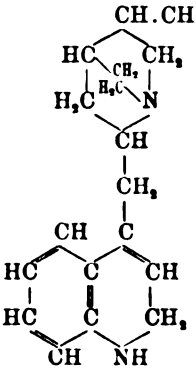
[1]) D. R. P. Nr. 23413.

Digitized by Google

II

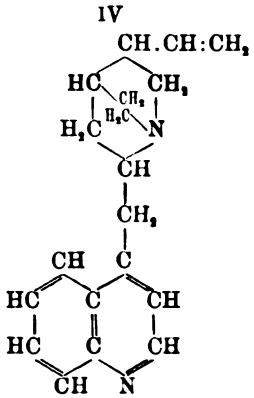


III



Diesen Formeln zufolge ist die Hydroxylgruppe des Cinchonins durch Wasserstoff substituiert worden, während gleichzeitig zwei Wasserstoffatome in den Pyridinkern unter Bildung einer Imidgruppe eingetreten sind. Demzufolge wäre das krystallisierte Reduktionsprodukt als Desoxycinchonin (IV)

IV



aufzufassen, in welchem eine Doppelbindung im Pyridinkomplex durch Addition von zwei Wasserstoffatomen gelöst worden ist. Wir möchten daher die krystallisierende Base als Dihydrodesoxycinchonin bezeichnen.

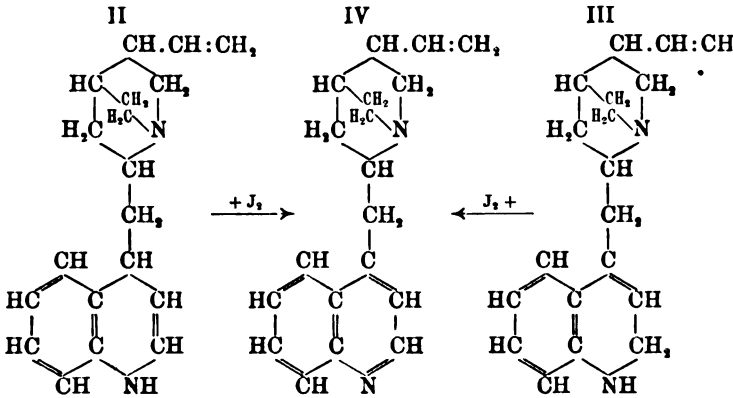
Daß diese Auffassung richtig ist, ergibt sich daraus, daß es uns gelungen ist, die Base durch gelinde Oxy-

Digitized by Google

dation, mit Jod oder Quecksilberchlorid, in das bekannte Desoxycinchonin vom Schmelzp. 90° überzuführen.

Dieser Übergang läßt sich mit beiden Formeln II und III erklären, indem z. B. bei der Behandlung mit Jod zwei Atome desselben zunächst an die im Pyridinkomplex noch vorhandene Doppelbindung addiert und darauf sofort zwei Mol. Jodwasserstoffsäure abgespalten werden.

II IV III



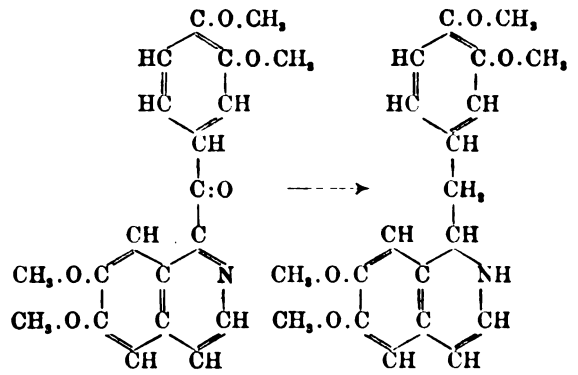
Während der Ersatz des Hydroxyls in Cinchonin durch Wasserstoff nichts Überraschendes darbietet, weil Eliminierung von Sauerstoff bei der elektrolytischen Reduktion, und speziell auf dem Gebiete der Alkaloidforschung wiederholt beobachtet ist (vgl. Freund und Finzi[1]) und Freund und Horchheimer[2])), erscheint es auffällig, daß im Pyridinkern noch eine Doppelbindung trotz der energischen Reduktion erhalten geblieben ist.

Eine analoge Beobachtung ist jedoch auch beim Papaveraldin gemacht worden, welches bei der elektrolytischen Reduktion unter gleichzeitiger Eliminierung des Ketosauerstoffs nur zwei Wasserstoffatome im Isochinolinkomplex unter Bildung eines Dihydropapaverins aufnimmt. (Vgl. Freund und Beck[3]) und Pyman[4]).)

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2322 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 814 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3321 (1904).
[4]) Zentr. **1909**, I und II, S. 2179.

Digitized by Google



Zum weiteren Beweis der für das Dihydrodesoxycinchonin angenommenen Formel haben wir die Base einem eingehenden Studium unterworfen. Es bildet die Base zwei Reihen von Salzen, wie z. B.

$C_{19}H_{24}N_2$, 2HJ, Schmelzp. 191—192°
$C_{19}H_{24}N_2$, HJ, „ 197—198°.

Das Vorhandensein einer Imidgruppe läßt sich durch die Bildung einer Nitrosoverbindung, eines Acetyl- und eines Benzoylderivates nachweisen. Analysiert wurden:

$C_{19}H_{23}(COCH_3)N_2$, HJ, Schmelzp. 240—241°.
$C_{19}H_{23}(COCH_3)N_2$, H_2PtCl_6, „ 205°.
$C_{19}H_{23}(COC_6H_5)N_2$, HJ, „ 250—251°.

Während das Dihydrodesoxycinchonin, wie aus der Art der Darstellung hervorgeht, durch elektrolytische Reduktion an präparierter Bleikathode nicht verändert wird, nimmt es bei der Behandlung mit Natrium in amylalkoholischer Lösung zwei Wasserstoffatome auf, unter Bildung einer öligen Base, welche gut krystallisierende Salze und Derivate bildet. Wir möchten vorschlagen, die Base Tetrahydrodesoxycinchonin zu benennen. Ebenso wie das Dihydrodesoxycinchonin enthält das Tetrahydrodesoxycinchonin ein tertiär und ein sekundär gebundenes Stickstoffatom.

Analysiert wurden folgende Verbindungen:

$C_{19}H_{26}N_2$, HJ, Schmelzp. 186—187°.
$C_{19}H_{26}N_2$, 2HJ, „ 174—175°.
$C_{19}H_{25}(NO)N_2$, $HCl + \frac{1}{2}H_2O$, „ 195°.

Digitized by Google

Legt man für die Erörterung der Konstitution der Tetrahydrobase die Formeln zugrunde, welche für das Dihydrodesoxycinchonin (II und III) in Betracht gezogen sind, so entsteht die Frage, ob die beiden neu aufgenommenen Wasserstoffatome in die Vinylkette des Chinuclidinkomplexes oder in den partiell reduzierten Pyridinkern eingetreten sind. Daß das letztere der Fall ist, geht aus dem Verhalten des Dihydrodesoxycinchonins gegen Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium hervor. Hierbei wird quantitativ ein Molekül Wasserstoff addiert unter Bildung eines Tetrahydrodesoxycinchonins, welches isomer ist mit der aus Dihydrodesoxycinchonin und Natrium erhaltenen Base.

Diese Verbindung wurde in festem, krystallisiertem Zustand mit dem Schmelzp. 72—73° erhalten und analysiert. Sie enthält ebenfalls ein tertiäres und ein sekundär gebundenes Stickstoffatom. Charakteristisch ist für diese Base ihr Verhalten gegen Jodmethyl, wobei die Iminogruppe glatt methyliert wird unter Bildung eines sehr gut krystallisierenden Jodhydrates, $C_{19}H_{25}(CH_3)N_2$, HJ, Schmelzp. 183—184°. Die daraus in Freiheit gesetzte Base gibt ein gut krystallisierendes Jodmethylat, $C_{19}H_{25}(CH_3)N_2$, CH_3J, Schmelzp. 271—272°.

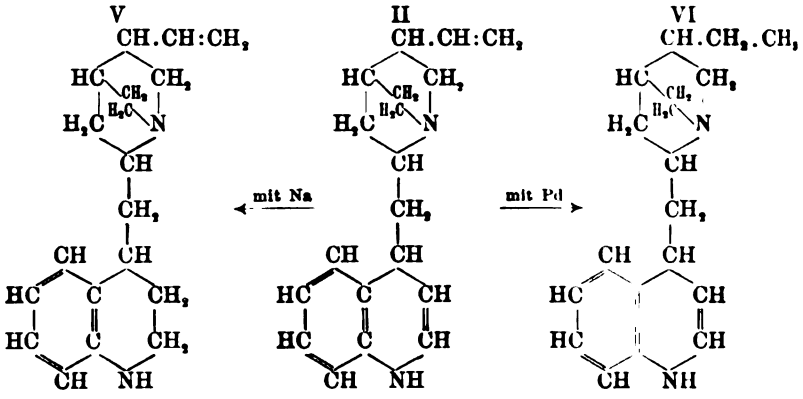
Zur Analyse gelangten ferner noch folgende Salze und Derivate:

$C_{19}H_{26}N_2$, HJ,	Schmelzp.	225—226°.
$C_{19}H_{26}N_2$, 2 HJ,	„	231—232°.
$C_{19}H_{25}(COC_6H_5)N_2$, 2 HJ,	„	231—232°.
$C_{19}H_{25}(CCC_6H_5(N_5$, HJ,	„	225—226°.
$C_{19}H_{25}(NO)N_2$, HCl,	„	194—196°.

Berücksichtigt man, daß das Vinyl im Cinchonin bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium glatt in Äthyl übergeführt wird, wobei Cinchotin entsteht, so kann man annehmen, daß auch im Dihydrodesoxycinchonin das aufgenommene Molekül Wasserstoff an die Vinylgruppe addiert wird. Die dabei entstehende Base wäre dann als Dihydrodesoxycinchotin (VI)

Digitized by Google

zu bezeichnen, während die isomere, mit Natrium erhaltene Verbindung Tetrahydrodesoxycinchonin (V) benannt werden könnte.



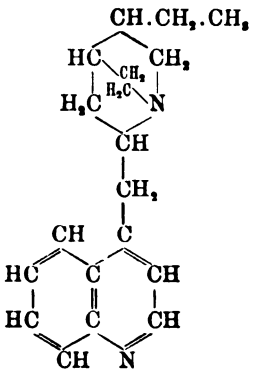
Da Cinchonin und Cinchotin vollkommen analoge Verbindungen sind, so haben wir die Reduktion des Cinchotins nach Tafels Methode ausgeführt, um zu sehen, ob auch in diesem Falle die beiden Basen ein gleiches Verhalten zeigen. In der Tat vollzieht sich beim Cinchotin ebenfalls eine Eliminierung des Sauerstoffs unter Verbrauch von zwei Molekülen Wasserstoff:

$$C_{19}H_{24}N_2O + 2H_2 = H_2O + C_{19}H_{26}N_2$$

und es gelang, in einer Ausbeute von etwa 50 Proz., Dihydrodesoxycinchotin zu isolieren.

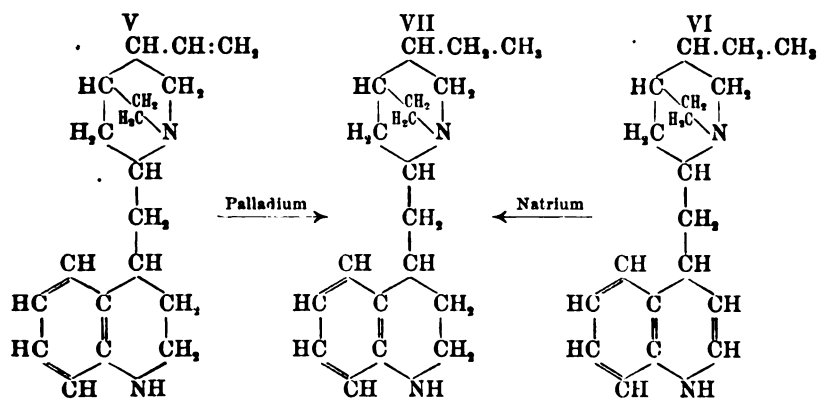
Die so erhaltene Base, ihre Salze und Derivate zeigten sich identisch mit der aus Dihydrodesoxycinchonin durch Palladiumwasserstoff erhaltenen Verbindung. Man hätte erwarten sollen, daß das Dihydrodesoxycinchotin auch gegen Jod und Quecksilberchlorid sich analog verhalten würde, wie das Dihydrodesoxycinchonin. Da letzteres dabei, wie erwähnt, in Desoxycinchonin übergeht, so war im vorliegenden Falle die Bildung von Desoxycinchotin

Digitized by Google



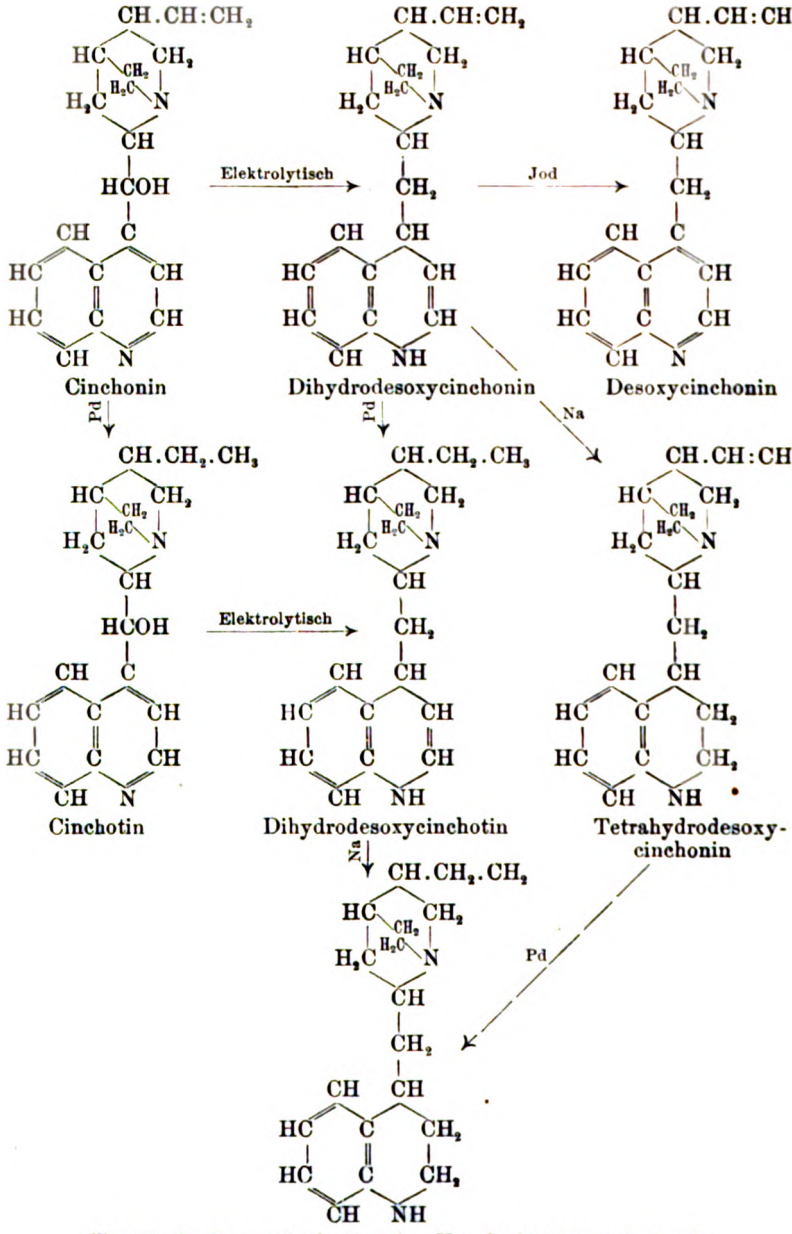
zu erwarten. Merkwürdigerweise ist aber das Dihydrodesoxycinchotin gegen Jod beständig.

Wenn die von uns vertretene Auffassung richtig ist, daß bei der Reduktion von Dihydrodesoxycinchonin mit Natrium der Wasserstoff *nur* in den Pyridinkomplex, bei der Reduktion mit Palladium *nur* in die Vinylgruppe eintritt, so war zu erwarten, daß das Tetrahydrodesoxycinchonin $C_{19}H_{26}N_2$ (V) mit Palladiumwasserstoff, und das Dihydrodesoxycinchotin $C_{19}H_{26}N_2$ (VI) mit Natrium behandelt, in ein und dieselbe Base ($C_{19}H_{28}N_2$) übergehen würden.



Das ist in der Tat der Fall. Die auf beiden Wegen erhaltene Base ist ein dickes Öl, welches gut krystallisierende Salze liefert. Sie ist auch sekundär.

Digitized by Google



Cinchonin — Dihydrodesoxycinchonin — Desoxycinchonin

Cinchotin — Dihydrodesoxycinchotin — Tetrahydrodesoxy-cinchonin

Tetrahydrodesoxycinchotin oder Hexahydrodesoxycinchonin

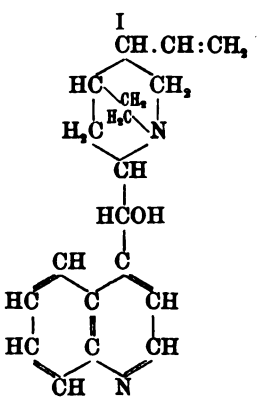
Digitized by Google

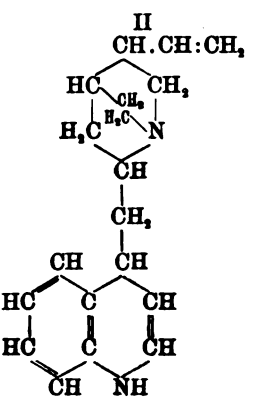
Analysiert wurden $C_{19}H_{28}N_2$, 2HJ, Schmelzp. 297 bis 298°; $C_{19}H_{28}N_2$, HJ, Schmelzp. 225—226°.

Die neue Base, das Endprodukt der Reduktion, kann Tetrahydrodesoxycinchotin oder Hexahydrodesoxycinchonin benannt werden.

Die beobachteten Übergänge sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Im Vergleich zu der krystallisierten Base ist die daneben in etwa derselben Menge gebildete, ölige Base wenig eingehend studiert worden, weil kein einziges ihrer Salze oder Derivate krystallisiert erhalten werden konnte. Nichtsdestoweniger möchten wir es nicht unterlassen, einige Betrachtungen über dieselbe anzustellen. Die Analyse des im Vakuum ohne Zersetzung überdestillierten Öles weist auf die Formel $C_{19}H_{24}N_2$, wonach die Substanz mit der krystallisierten Base isomer wäre. Da aber eine Differenz von zwei Wasserstoffatomen durch die Elementaranalyse schlecht erkennbar ist, so könnte die ölige Base auch niedriger oder höher hydriert sein wie die krystallisierte. Dagegen spricht aber, daß, wie die Bestimmung des verbrauchten Wasserstoffs erwiesen hat, 1 Mol. Cinchonin 2 Mol. Wasserstoff verbraucht. Nimmt man an, daß beide Basen die gleiche Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2$ besitzen, so dürften sie stereoisomer sein. Bei der Reduktion des Cinchonins (Formel I) bleiben





Digitized by Google

die drei im Chinuclidinkomplex enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatome unverändert, während das vierte, welches den Chinuclidin- und Chinolinkomplex zusammenhält, symmetrisch wird. Andrerseits wird, bei Zugrundelegung von Formel II (S. 53) für die beiden Reduktionsbasen, im Pyridinkern ein Kohlenstoffatom asymmetrisch, wodurch die Entstehung von zwei stereoisomeren Verbindungen zufriedenstellend erklärt wird. Wir möchten für die ölige Base den Namen „*Isodihydrodesoxycinchonin*“ in Vorschlag bringen.

Experimenteller Teil.

Elektrolytische Reduktion des Cinchonins.

Das zu den nachfolgenden Untersuchungen verwendete Cinchonin (Cinchonin purissimum crystallisatum) wurde von den Chininfabriken Zimmer & Co. in Frankfurt a. M. bezogen. Es bestand aus schönen Krystallen vom Schmelzp. 256—257°, welche ohne Färbung in konz. Schwefelsäure vollkommen löslich waren. Das Handelsprodukt (Cinchonin purum) war für die Reduktion nicht genügend rein.

Zu Versuchen in kleinerem Maßstabe und zur Messung des bei der elektrolytischen Reduktion vom Cinchonin aufgenommenen Wasserstoffs benutzten wir die von Tafel angegebene Anordnung.[1])

Als Mittel mehrerer Versuche[2]) ergab sich für 1 g Cinchonin eine Aufnahme von 163 ccm Wasserstoff (bei 15°), woraus sich für 1 Mol = 294,2 g Cinchonin ein Verbrauch von 45,3 Liter Wasserstoff (bei 0°) berechnet, während die Theorie für 2 Mol. 44,68 Liter erfordert.

In diesem kleinen Apparat wurden Mengen bis zu 5 g Cinchonin mit Erfolg reduziert; zur Verarbeitung größerer Quantitäten bis zu 40 g haben wir, ohne die

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2219 (1900).

[2]) Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind in Bredenbergs Dissertation S. 17ff. beschrieben.

Digitized by Google

verbrauchte Menge Wasserstoff zu bestimmen, einen offenen Apparat benutzt.

Als Kathode diente bei diesen Versuchen ein nach Tafels Angaben präparierter Bleibecher von 11 cm innerer Höhe und 8 cm lichter Weite. Auf dem mit einer Glasplatte bedeckten Boden stand eine sorgfältig gereinigte Tonzelle (12 cm hoch, 4 cm Durchmesser), in welcher ein unten zugeschmolzenes, als Anode dienendes, mit Wasserkühlung versehenes Bleirohr sich befand.

Die unter Kühlung bereitete Lösung von 40 g Cinchonin in 200 g 50prozentiger Schwefelsäure wird in den präparierten Bleibecher eingegossen, die mit der Anode versehene, mit Schwefelsäure durchtränkte Tonzelle eingesetzt und so viel 50prozentiger H_2SO_4 in dieselbe gebracht, daß das Niveau innen und außen gleich ist. Die zu reduzierende Cinchoninlösung stand in dem Bleibecher 11 cm hoch, so daß die Kathodenfläche 442 qcm betrug. Alsdann wurde 6—8 Stunden ein Strom von 10 Ampère durchgeleitet, der einer Akkumulatorenbatterie von 24 Volt Spannung entnommen war. Die Temperatur wurde zwischen 30—35° gehalten.

Während der Reduktion sinkt das Schwefelsäureniveau im Anodenraum; durch Zugabe von destilliertem Wasser wird es reguliert.

Das Ende der Reduktion ist erreicht, wenn eine herausgenommene Menge der Kathodenflüssigkeit nach Übersättigung mit Ammoniak sich mit Äther klar ausschütteln läßt und die ätherische Lösung während 5 Minuten keine Ausscheidung zeigt.

Die Hauptbedingungen für den guten Verlauf der Reduktion sind: reines Ausgangsmaterial, Vermeidung jeder metallischen Verunreinigung, frisch oxydierte Kathoden für jeden Versuch und genaue Temperaturregulierung in den angegebenen Grenzen.

Die filtrierte, schwefelsaure Kathodenflüssigkeit, die durch Nachspülen mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen gebracht worden war, wurde unter guter Küh-

Digitized by Google

lung mit wäßrigem, 10prozentigem Ammoniak übersättigt, wobei ein amorpher, gelbgrün gefärbter, halbfester Niederschlag ausfiel. Dieser wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei ein heller, grüngelber Sirup zurückblieb. (Ausbeute 90 Proz. des angewandten Cinchonins.) Derselbe schied im Laufe eines Tages eine größere Menge gut ausgebildeter, grünlichweißer Krystalle aus. Zur Trennung der Krystalle von dem Öl verreibt man mit wenig getrocknetem Äther, in welchem das Öl leichter löslich ist wie die Krystalle. Nach dem Absaugen wurden dieselben auf Ton getrocknet.

Nach längerem Stehen des aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen öligen Produktes bildeten sich wieder Krystalle, die durch Anreiben mit neuen Mengen Äther gewonnen wurden.

Bei gut verlaufener Reduktion beträgt die Ausbeute an krystallinischer Substanz etwa 40 Proz. des angewandten Cinchonins.

Bei der Reduktion entstehen also zwei verschiedene Produkte, ein krystallisierendes und ein öliges.

1. Das krystallisierte Produkt: Dihydrodesoxycinchonin.

Das auf die erwähnte Weise gewonnene krystallisierte Produkt (16 g) wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei man grünweiße, luftbeständige Krystallblättchen erhält, die schon in Wasserbadwärme erweichen und im Röhrchen bei 134—135° schmelzen (13 g). Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, und es dauert sehr lange Zeit, bis die Substanz klar durchgeschmolzen ist. Wahrscheinlich wird dieses Verhalten durch eine gewisse Zähigkeit des Körpers und nicht durch eine Verunreinigung verursacht, denn trotz wiederholtem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, Überführung der Base in gut krystallisierende, scharf schmelzende Salze und Zerlegung derselben konnte die freie Base nicht mit scharfem Schmelzpunkt erhalten werden.

Digitized by Google

Die über das Jodhydrat gereinigte, aus Alkohol und Ligroin krystallisierte Base verliert im Vakuum über Schwefelsäure nichts an Gewicht:

I. 0,2078 g gaben 0,6236 CO_2 und 0,1572 H_2O.
II. 0,2081 g „ 0,6204 CO_2 „ 0,1554 H_2O.
III. 0,1147 g „ 0,3435 CO_2 „ 0,0902 H_2O.
IV. 0,1271 g „ 0,3784 CO_2 „ 0,0954 H_2O.
V. 0,2198 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 17° u. 760 mm Druck.
VI. 0,1585 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 17° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$ (280,21)	Gef. I	II	III	IV	V	VI
C	81,37	81,84	81,31	81,68	81,20	—	—
H	8,65	8,47	8,36	8,73	8,40	—	—
N	10,00	—	—	—	—	10,44	10,26

I. 0,8648 g, gel. in 15 g Chloroform, Siedepunkterhöhung 0,78°.
II. 0,5676 g, „ „ 15 g „ „ 0,5°.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$	Gef. I	II
N	280,21	270,3	277

Die Base reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung gegen Lackmus deutlich alkalisch und besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Sie löst sich in verdünnten Säuren ohne Fluorescenz. Brom gibt in essigsaurer Lösung ein gelbes Additionsprodukt. Fehlings Lösung wird durch die alkoholische Lösung der Base in der Wärme reduziert; mit Silbernitrat entsteht beim Kochen ein Silberspiegel. Mercuroverbindungen werden unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Färbung; konzentrierte Salzsäure mit roter Farbe.

Auf dem Platinblech erhitzt, ist die Base vollkommen ohne Verkohlung flüchtig; in Aceton gelöst, entfärbt sie sofort Permanganat.

In Ammoniak, Alkalien und Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich ist sie in Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Toluol und Methylalkohol. Die meisten Alkaloidreagenzien fällen die Base aus ihren Lösungen; in essigsaurer Lösung — auch in starker

Digitized by Google

Verdünnung — verursacht Phosphormolybdänsäure eine charakteristische, berlinerblau gefärbte Fällung. Die Base und ihre Salze sind rechtsdrehend.

0,400 g Base, zu 10 ccm in Alkohol gelöst (10 cm-Rohr), gaben bei 20° $\alpha = +10°$, wonach $[\alpha]_D^{20} = +250°$.

0,3049 g Base, zu 10 ccm in Alkohol gelöst (10 cm-Rohr), gaben bei 15° $\alpha = +7{,}8°$, wonach $[\alpha]_D^{15} = +256{,}3°$.

Monojodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2$, HJ.

5 g Dihydrodesoxyciuchonin werden, in 25 g Alkohol und 3 g Eisessig gelöst, mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 3,5 g Jodnatrium versetzt. Das Jodhydrat scheidet sich sofort beim Reiben in Krystallen aus. Es ist in Wasser und Alkohol schwer, leicht löslich in verdünntem Alkohol. Ferner löst es sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wird von Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonaten unter Abscheidung der Base zersetzt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in weißen, langen Nadeln, aus Wasser in weißen, quadratischen Prismen; sein Schmelzpunkt liegt bei 197—198°. Aus Alkohol umkrystallisiertes, bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknetes Jodhydrat ergab bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Werte:

I. 0,1913 g gaben 0,395 CO_2 und 0,1002 H_2O.
II. 0,1035 g „ 0,2142 CO_2 „ 0,059 H_2O.
III. 0,00558 g „ 0,0114 CO_2 „ 0,003185 H_2O.
IV. 0,1942 g „ 0,396 CO_2 „ 0,101 H_2O.
V. 0,1634 g „ 0,0943 AgJ.
VI. 0,152 g „ 0,0875 g AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$, HJ (408,14)	Gef. I	II	III	IV	V	VI
C	55,86	56,32	56,44	55,72	55,61	—	—
H	6,17	5,86	6,38	6,39	5,82	—	—
J	31,10	—	—	—	—	31,19	31,12

Dijodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2$, 2HJ.

Es bildet sich, wenn die mineralsaure Lösung der Base mit Jodnatrium *im Überschuß* versetzt wird, und

Digitized by Google

scheidet sich zunächst als rot gefärbtes Öl aus, welches bei längerem Reiben fest und krystallinisch wird. Dieses Jodhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und es krystallisiert aus Wasser in kleinen, gelben Säulen, welche bei 194—195° schmelzen.

0,2925 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2565 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$, 2 HJ (536,07)	Gef.
J	47,35	47,40

Bei vorsichtigem Zusatz von verdünntem Ammoniak oder Natriumcarbonat zu der wäßrigen oder alkoholischen Lösung scheidet sich das Monojodhydrat sofort in Krystallen aus. Durch einen Überschuß von Ammoniak oder Soda oder auch durch Natronlauge wird aus dem Dijodhydrat die Base abgeschieden.

Bromhydrat, $C_{19}H_{24}N_2$, HBr.

Die Base wurde in wenig Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge Bromkalium in wäßriger Lösung versetzt. Das Bromhydrat scheidet sich zuerst als Öl aus, wird aber beim Reiben fest und krystallinisch. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und krystallisiert aus Alkohol in Form von weißen, langen Säulen, welche bei 205° schmelzen.

I. 0,1858 g, bei 100° getr., gaben 0,428 CO_2 und 0,1226 H_2O.
II. 0,1266 g gaben 0,2938 CO_2 und 0,0863 H_2O.
III. 0,1200 g „ 0,2792 CO_2 „ 0,0790 H_2O.
IV. 0,1693 g „ 0,880 AgBr.

	Ber. für	Gef.			
	$C_{19}H_{24}N_2$, HBr (361,14)	I	II	III	IV
C	63,13	63,82	63,29	63,46	—
H	6,98	7,38	7,63	7,37	—
Br	22,13	—	—	—	22,12

Oxalat, $(C_{19}H_{24}N_2)_2$, $C_2H_2O_4$.

Die Base wurde, in wenig Alkohol gelöst, mit einer konz. Lösung von Oxalsäure in Alkohol genau neutralisiert. Das Oxalat scheidet sich dann beim Stehen kry-

Digitized by Google

stallinisch aus. Die Krystalle wurden abgesaugt, nach dem Trocknen in warmem Alkohol gelöst und mit Äther überschichtet, worauf das Oxalat sich sofort in gelblichweißen Nadeln ausschied, die bei 125—126° unter Zersetzung schmolzen.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde das Oxalat in essigsaurer Lösung mit Chlorcalcium gefällt und das ausgewaschene Calciumoxalat bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Permanganat titriert.

0,8718 g (vakuumtrocken) verbrauchten 25 ccm $^n/_{10}$-Kaliumpermanganat.

	Ber. für $(C_{19}H_{24}N_2)_2, C_2H_2O_4$	Gef.
$C_2H_2O_4$	13,8	12,9

Nitrat, $C_{19}H_{24}N_2$, $2HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$.

Während konzentrierte Salpetersäure heftig oxydierend und zersetzend auf Dihydrodesoxycinchonin wirkt, löst verdünnte Salpetersäure beim Erwärmen die Base unter Bildung eines Nitrats auf, das sofort beim Erkalten in langen, schönen Säulen auskrystallisiert. Aus dem Nitrat läßt sich die Base regenerieren. Das Nitrat ist in Wasser und Alkohol schwer, in verdünntem Alkohol beim Erwärmen leicht löslich; daraus umkrystallisiert, schmilzt es bei 146—147°. Im Vakuum getrocknet, enthält es noch $^1/_2$ Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht.

I. 0,4080 g, vakuumtrocken, verloren bei 100° 0,009 g.
II. 0,516 g verloren bei 100° 0,011 g.
III. 0,1208 g, vakuumtrocken, gaben 0,2443 CO_2 u. 0,0718 H_2O.
IV. 0.2021 g, vakuumtrocken, gaben 23,3 ccm Stickstoff bei 17° und 762 mm.

	Ber. für	Gef.			
	$C_{19}H_{24}N_2$, $2HNO_3 + {}^1/_2H_2O$ (415,42)	I	II	III	IV
C	54,90	—	—	55,15	—
H	6,55	—	—	6,65	—
N	13,50	—	—	—	13,64
H_2O	2,17	2,15	2,20	—	—

Digitized by Google

Doppelsalze des Dihydrodesoxycinchonins.

Wie früher erwähnt, gibt das Dihydrodesoxycinchonin mit verschiedenen Metallsalzlösungen Doppelsalze in Form amorpher Fällungen; mit Zinnchlorür und Platinchlorid hingegen sind krystallinische Verbindungen erhalten worden.

Zinndoppelsalz, $C_{19}H_{24}N_2$, $2SnCl_2$, $2HCl + H_2O$.

In der Hoffnung, durch Zinn und Salzsäure eine weitere Reduktion der Base durchführen zu können, wurden 2 g, in 5 ccm Alkohol gelöst, mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure (1,19 spez. Gew.) versetzt, Zinnfolie unter Erhitzen eingetragen, bis die Lösung nichts mehr aufnahm, und filtriert. Nach dem Erkalten schied sich eine ölige Substanz ab, welche beim Anreiben krystallisierte; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet das Doppelsalz tafelförmige Krystalle, welche bei 136—137° schmelzen und vakuumtrocken analysiert wurden.

I. 0,1222 g gaben 0,1327 CO_2 und 0,0425 H_2O.
[1]) II. 0,5203 g „ 0,2049 SnO_2.
III. 0,367 g verloren bei 110° 0,0075 g an Gewicht.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$, $2SnCl_2 + 2HCl + H_2O$	Gef. I	II	III
C	30,36	29,62	—	—
H	3,75	3,89	—	—
Sn	31,63	—	31,04	—
H_2O	2,39	—	—	2,04

Auch durch direkten Zusatz von Zinnchlorid in starker Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base scheidet sich das Zinndoppelsalz aus.

Eine Reduktion der Base tritt durch Zinn und Salzsäure nicht ein, denn als das Doppelsalz in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Lösung filtriert, mit Natronlauge übersättigt und mit Chloroform

[1]) Durch Umsetzen mit Schwefelwasserstoff und Glühen.

Digitized by Google

ausgeschüttelt wurde, verblieb nach dessen Verjagen ein fester Rückstand, welcher als die Ausgangsbase identifiziert wurde.

Platindoppelsalz, $C_{19}H_{24}N_2$, H_2PtCl_6.

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Platinchlorid sofort eine gelbe, flockige Fällung, die beim Erwärmen krystallinisch wird und nach dem Waschen mit Alkohol und Äther auf Ton getrocknet wurde. Der Zersetzungspunkt lag bei 225°.

I. 0,2094 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,060 Pt.
II. 0,4002 g gaben 0,489 Chlorsilber.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$, H_2PtCl_6 (689,71)	Gef. I	II
Pt	28,31	28,65	—
Cl	30,84	—	30,23

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dihydrodesoxycinchonin.

Aus der verdünnten salzsauren Lösung der Base fällt durch Natriumnitrit ein weißgelbes, nachdunkelndes Öl, das trotz längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Auch bei Verwendung von genau berechneten Mengen normaler Schwefelsäure und normalem Natriumnitrit und Überschichten mit einer ätherischen Lösung der Base bei der Nitrosierung — nach dem Verfahren von Konek von Norwall — war es nicht möglich, ein krystallisierendes Produkt zu erhalten.

Das oben erwähnte Öl, ein Chlorhydrat, wurde mit Ammoniak versetzt und die abgeschiedene Nitrosobase, ebenfalls ölig, mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein braungefärbtes Öl zurück, welches die Liebermannsche Nitrosoreaktion ergab.

Acetyldihydrodesoxycinchonin.

2 g Base wurden mit etwa der doppelten Gewichtsmenge von frisch destilliertem Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gelinde gekocht, und durch wiederholtes Abdampfen mit Alkohol auf dem Wasserbad

Digitized by Google

das überschüssige Essigsäureanhydrid zerlegt und verflüchtigt. Der Rückstand wurde mit Ammoniak versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verjagen des Äthers auf dem Wasserbad getrocknet. Die Acetylverbindung ist ein gelb gefärbtes Öl, in Alkohol, Äther und verdünnten Säuren leicht löslich, aber unlöslich in Wasser. Es gelang nicht, die Base in fester, krystallisierter Form zu bekommen; durch ihre Salze konnte jedoch festgestellt werden, daß Acetylierung des Ausgangsmaterials stattgefunden hatte.

Jodhydrat, $C_{19}H_{23}(COCH_3)N_2$, HJ.

Die freie Acetylbase wird in Alkohol gelöst, mit etwas Essigsäure angesäuert und mit einer konzentrierten Lösung von Jodnatrium in Alkohol versetzt. Das Jodhydrat scheidet sich beim Reiben in schön ausgebildeten, weißen Krystallnadeln aus, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und daraus umkrystallisierbar. Schmelzp. 240—241°. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

I. 0,1776 g gaben 0,366 CO_2 und 0,0992 H_2O.
II. 0,1902 g „ 0,3936 CO_2 und 0,1019 H_2O.
III. 7,960 mg „ 16,305 CO_2 und 4,625 H_2O.
IV. 5,720 mg „ 11,780 CO_2 und 3,357 H_2O.
V. 0,451 g „ 0,232 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{23}(COCH_3)N_2$, HJ	Gef. I	II	III	IV	V
C	55,58	56,20	56,44	55,87	56,16	—
H	6,05	6,25	6,00	6,50	6,57	—
J	28,19	—	—	—	—	27,81

Das Jodhydrat der Acetylverbindung kann man auch erhalten, indem man das Monojodhydrat des Dihydrodesoxycinchonins direkt mit Essigsäureanhydrid einige Minuten kocht. Die auf beide Weisen gewonnenen Jodhydrate waren identisch.

Platinsalz, $C_{19}H_{23}(COCH_3)N_2$, H_2PtCl_6.

Das Platinsalz krystallisiert beim Vermischen der Componenten sofort in hellgelben, wasserfreien Nadeln

Digitized by Google

aus, die aus gleicher Menge Alkohol und Salzsäure umkrystallsiert wurden. Schmelzp. 205°.

0,0871 g gaben 0,023 Pt.

Ber. für $C_{19}H_{23}(COCH_3)N_2, H_2PtCl_6$	Gef.
Pt 26,64	26,41

Benzoyldihydrodesoxycinchonin.

5 g Base werden in einer Lösung von 2 g Kali in 5 g Wasser suspendiert, mit 10 ccm Äther überschichtet und langsam unter Kühlung eine Lösung von 3 g Benzoylchlorid in 10 ccm Äther zugesetzt. Dabei scheidet sich direkt ein gelb gefärbtes Öl ab, leicht löslich in Alkohol und verdünnter Essigsäure. Daß ein Monobenzoylderivat vorliegt, zeigt die Analyse des gut krystallisierenden Jodhydrats.

Jodhydrat, $C_{19}H_{23}(COC_6H_5)N_2$, HJ.

Man löst die Benzoylbase in Essigsäure und versetzt mit einer Lösung von Jodnatrium. Das zunächst halbfest ausfallende Salz wird beim Reiben krystallinisch. In kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem Wasser leicht löslich.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine weiße, derbe Säulen oder Würfel, die bei 250—251° ohne Zersetzung schmelzen und bei 100° nichts an Gewicht verlieren.

I. 8,805 mg gaben 19,540 CO_2 und 4,86 H_2O.
II. 7,775 mg „ 17,230 CO_2 und 4,435 H_2O.
III. 0,1554 g „ 0,346 CO_2 und 0,0890 H_2O.
IV. 0,195 g „ 0,0914 AgJ.
V. 0,06815 g „ 0,03095 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{23}(COC_6H_5)N_2$, HJ	Gef. I	II	III	IV	V
C	60,92	60,52	60,74	60,72	—	—
H	5,71	6,18	6,38	6,41	—	—
J	24,78	—	—	—	25,34	24,55

Digitized by Google

Einwirkung von Jod auf Dihydrodesoxycinchonin-Monojodhydrat.

5 g Jodhydrat — Schmelzp. 197—198° — werden in 120 ccm Alkohol und 40 ccm destilliertem Wasser in der Siedehitze gelöst, bis zu 40° abgekühlt und 32,8 ccm einer alkoholischen Lösung von Jod (9,04 Proz.) in kleinen Mengen zugesetzt. Zunächst tritt Entfärbung der Jodlösung ein; nachher geht die Reaktion etwas langsamer, und die letzten Anteile Jod werden erst im Laufe von $^1/_2$ Stunde aufgenommen, was mit Stärkepapier kontrolliert wurde. Dann wurde noch 1 ccm Jodlösung im Überschuß zugesetzt; nach 2stündigem Stehen wurde das unverbrauchte Jod durch Zugabe von Schwefeldioxyd entfärbt, und die jetzt hellgelbe Flüssigkeit im Vakuum konzentriert, wobei die Temperatur nicht über 60° stieg. Als beinahe alle Flüssigkeit verdampft war, schied sich beim Erkalten ein Brei von Krystallen ab, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden. (Ausbeute quantitativ.) Durch einmalige Krystallisation aus reinem Wasser erhält man ein Dijodhydrat in kleinen gelben Nadeln, die kugelförmig gruppiert sind und bei 204—205° schmelzen. In Wasser sind sie sehr leicht löslich; auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu dieser Lösung scheidet sich das in Wasser schwerlösliche Monojodhydrat aus, welches aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 213—214° zeigte.

Die bei 204—205° schmelzenden Krystalle wurden in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei eine reichliche Menge schön ausgebildeter Krystalle zurückblieb, welche auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Man erhält so das Präparat in quadratischen Säulen, die scharf bei 89 bis 90° schmelzen.

Die so gewonnene Base war in Äther, Alkohol nud Aceton leicht löslich, in Ligroin und Benzol ziemlich schwer

Digitized by Google

löslich und in Wasser unlöslich. Sie gab weder ein Nitrosamin, noch ein Acetyl- oder Benzoyl-Derivat und erwies sich als halogenfrei. Sie wurde durch Platinchlorwasserstoffsäure gefällt und gab mit einer Lösung von Chlorzink ein in der Wärme lösliches Doppelsalz, welches in der Kälte in langen Nadeln auskrystallisierte, die bei 259 bis 260° unter Zersetzung schmolzen.

In methylalkoholischer Lösung gab die Base mit Jodmethyl ein bei 170° schmelzendes Jodmethylat.

Die aus Ligroin und Äther umkrystallisierte Base ergab nach dem Trocknen im Vakuum:

0,211 g gaben 0,633 CO_2 und 0,1532 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}N_2$	Gef.
C	81,95	81,78
H	7,95	8,12

Dijodhydrat. Schmelzp. 204—205°.

I. 8,160 mg gaben 12,765 CO_2 und 3,205 H_2O.
II. 0,1668 g „ 0,1474 AgJ

	Ber. für $C_{19}H_{22}N_2$, 2HJ	Gef. I	Gef. II
C	42,69	42,66	—
H	4,14	4,39	—
J	47,50	—	47,77

Monojodhydrat. Schmelzp. 213—214°.

I. 0,2232 g gaben 0,4556 CO_2 und 0,130 H_2O.
II. 9,120 mg „ 18,760 CO_2 und 4,67 H_2O.
III. 0,1146 g „ 0,2023 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{22}N_2$, HJ	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	56,14	55,78	56,10	—
H	5,45	6,51	5,73	—
J	31,29	—	—	30,62

Diese Analysen stimmen auf die Formel des Desoxycinchonins bzw. dessen Mono- und Dijodhydrats. Es wurde deshalb aus Cinchoninchlorhydrat und Phosphorpentachlorid Cinchonylchlorid hergestellt und dieses mit Eisen in schwefelsaurer Lösung zu Desoxycinchonin reduziert. Das

Digitized by Google

so erhaltene Produkt erwies sich in der Tat identisch mit der durch die Einwirkung von Jod auf das Jodhydrat erhaltenen Base. Ebenso stimmten die Jodhydrate, Jodmethylate und Zinkdoppelsalze der Basen völlig überein, auch die spezifische Drehung war dieselbe.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf das Dihydrodesoxycinchonin.

2 g Base wurden in 40 ccm Wasser und 2 ccm 25 prozentiger Salzsäure gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt. Zunächst trat eine ölige Abscheidung ein, die beim Erwärmen sich auflöst. Die Lösung wurde $^1/_4$ Stunde gekocht; das zu Anfang ausfallende Kalomel wurde bei längerem Kochen vollständig reduziert. Das Filtrat vom abgeschiedenen Quecksilber wurde mit Natronlauge übersättigt und das dabei sich abscheidende ölige Produkt mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung, mit ausgeglühter Pottasche getrocknet, hinterließ ein hellgelbes Öl, das nach einiger Zeit erstarrte. Die Substanz, aus Äther und Ligroin umkrystallisiert, schmolz bei 89—90° und zeigte sich identisch mit dem durch Einwirkung von Jod auf das Monojodhydrat des Dihydrodesoxycinchonins gewonnenen Desoxycinchonin.

Reduktion des Dihydrodesoxycinchonins mit Natrium.

Tetrahydrodesoxycinchonin.

Um zu prüfen, ob Natriumamylat das Dihydrodesoxycinchonin umzulagern vermag, wurde folgender Versuch ausgeführt.

2 g Natriummetall wurden in 40 g Amylalkohol in der Wärme gelöst, nach beendeter Reaktion 2 g Dihydrodesoxycinchonin eingetragen und die Mischung 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der Amylalkohol wurde mit Wasserdampf verjagt und das Produkt mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloro-

Digitized by Google

forms blieb ein Öl zurück, welches erstarrte und unverändertes Ausgangsmaterial war.

Eine Veränderung des Dihydrodesoxycinchonins tritt dagegen ein, wenn man in folgender Weise arbeitet:

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 10 g Dihydrodesoxycinchonin in 200 ccm Amylalkohol in der Wärme gelöst, 10 g in Scheiben geschnittenes Natriummetall portionsweise im Laufe einer halben Stunde in die Lösung eingetragen und so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Natrium in Lösung gegangen war. Dann wurde mit etwas Wasser versetzt und der Amylalkohol mit Wasserdampf wegdestilliert, wobei sich das Reduktionsprodukt als Öl ausschied. Dieses wurde durch Ausschütteln in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb das Reduktionsprodukt als Öl zurück.

Durch Überführen der so gewonnenen Base in ihr Jodhydrat und Zersetzung desselben mit Alkali gelang es, eine von Amylalkohol freie Base zu bekommen. Die Base ist ein zähes, braungefärbtes Öl, welches nach mehreren Monaten Neigung zur Krystallisation zeigt, aber die Krystallbildung ist minimal. Die Base ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich, in Wasser unlöslich; sie dreht rechts.

0,3170 g, zu 10 ccm in Alkohol gelöst, gaben bei 15° im 1 dcm-Rohr $\alpha = +2{,}05°$, wonach $[\alpha]_D^{15} = +64{,}6°$.

Dijodhydrat, $C_{19}H_{26}N_2$, 2HJ.

Die freie Base, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, gibt, mit Jodnatrium versetzt, zunächst ein Öl, das beim Reiben fest und krystallinisch wird. Das Jodhydrat ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Aus letzterem krystallisiert es in langen, gelben Nadeln, die bei 274—275° schmelzen.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet:

Digitized by Google

I. 0,1296 g gaben 0,2002 CO_2 und 0,0606 H_2O.
II. 0,1344 g „ 0,2071 CO_2 und 0,0646 H_2O.
III. 0,2914 g „ 0,2553 AgJ.
IV. 0,2554 g „ 0,224 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$, 2 HJ	Gef. I	II	III	IV
C	42,38	42,13	42,03	—	—
H	5,24	5,23	5,38	—	—
J	47,17	—	—	47,36	47,41

Monojodhydrat, $C_{19}H_{26}N_2$, HJ.

Das Dijodhydrat wird in Wasser gelöst, und vorsichtig in der Kälte tropfenweise mit Ammoniak oder Natriumkarbonat versetzt, bis zur bleibenden Trübung. Das Monojodhydrat scheidet sich zunächst als Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Aus warmem Wasser krystallisiert es in kleinen, sternförmig gruppierten Blättchen, aus Alkohol in rektangulären Tafeln. Schmelzp. 186—187°.

0,244 g gaben 0,142 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$, HJ	Gef.
J	30,94	31,46

Durch Natriumkarbonat oder Ammoniak wird die Base erst in der Hitze abgeschieden, durch Kali oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetrahydrodesoxycinchonin.

Wird die Base, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit einer Lösung von Natriumnitrit in Wasser versetzt, so tritt sofort Abscheidung eines Öls ein, welches nach einiger Zeit fest und krystallinisch wird. Das so gewonnene *Nitrosochlorhydrat* ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in schönen, langen, gelben Nadeln, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Digitized by Google

I. 0,1686 g gaben 0,3882 CO_2 und 0,1100 H_2O.
II. 5,800 mg „ 13,055 CO_2 und 4,145 H_2O.
III. 0,1098 g „ 11 ccm Stickgas bei 15° und 749 mm Druck.
IV. 0,146 g „ 14,1 ccm Stickgas bei 15° und 755 mm Druck.
V. 0,187 g „ 0,073 g AgCl.
VI. 0,146 g „ verloren bei 105° 0,0061 g an Gewicht.

Ber. für $C_{19}H_{25}(NO)N_2$, $HCl + H_2O$		Gef. I	II	III	IV	V	VI
C	62,34	62,80	61,38	—	—	—	—
H	7,72	7,30	7,99	—	—	—	—
N	11,49	—	—	11,70	11,37	—	—
Cl	9,70	—	—	—	—	9,66	—
H_2O	4,93	—	—	—	—	—	4,36

Durch Ammoniak oder Alkalilauge wird die Nitrosobase abgeschieden; mit Äther ausgeschüttelt, bekommt man sie als ein braungefärbtes Öl, welches die Liebermannsche Reaktion ergab und nicht fest wurde. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der Base gewinnt man sofort das Chlorhydrat; Schmelzp. 195°.

Reduktion des Dihydrodesoxycinchonins mit kolloidalem Palladium.

Dihydrodesoxycinchotin, $C_{19}H_{26}N_2$.

2 g Dihydrodesoxycinchonin, in 40 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst, werden mit 6 ccm einer kolloidalen Palladiumlösung (11,2 mg Palladium) — hergestellt nach Angaben von Skita und Meyer[1]) — versetzt und in einem Schüttelgefäß, nach vollständigem Verdrängen der Luft durch gereinigten Wasserstoff, dieses Gas unter 1 m Wasserdruck so lange eingeleitet, bis nichts mehr aufgenommen wurde. Die Wasserstoffaufnahme verlangsamt sich gegen das Ende des Versuchs sehr beträchtlich.

Es wurden 165 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck von 2 g Dihydrodesoxycinchonin aufgenommen, während für 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Base sich theoretisch 159,8 ccm berechnen.

Bei Versuchen in größerem Maßstabe wurde der

[1]) W. A. Meyer, Diss. Techn. Hochsch. Karlsruhe 1912.

Digitized by Google

Wasserstoff nicht gemessen, sondern in das Reaktionsgefäß nach dem Waschen direkt eingepreßt, so lange, bis keine Wasserstoffblasen mehr durch die Waschflaschen gingen. Gegen Ende der Reaktion muß man von Zeit zu Zeit den Wasserstoff ausströmen lassen. Bei 5 g Dihydrodesoxycinchonin, gelöst in 80 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser unter Zusatz von 25 ccm Palladiumlösung (49,15 mg Palladium), betrug die Dauer der Reduktion 8—9 Stunden.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge unter Kühlung übersättigt, wobei das Palladium gelöst bleibt und ein farbloses Öl sich ausscheidet. Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung mit ausgeglühter Pottasche entwässert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb die Base als gelbgefärbtes Öl zurück (Ausbeute 4,1 g). Dieses Öl wurde wieder in Äther gelöst und der Äther im Vakuum verdampft, wobei sich die Base mit 1 Mol. Krystalläther in schönen, weißen Krystallen abscheidet. Durch nochmaliges Krystallisieren aus Äther wurde der Körper mit dem Schmelzpunkt von 61—62° erhalten (von 50° an findet Erweichen statt).

Die Base, im Vakuum über Kalk getrocknet:
I. 0,1952 g gaben 0,5512 CO_2 und 0,1592 H_2O.
II. 0,2002 g „ 0,568 CO_2 „ 0,1754 H_2O.
III. 0,1328 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 20° u. 750 mm Druck.
IV. 0,2385 g verloren im Wasserstoffstrom bei 70° 0,0454 g.
V. 0,255 g verloren 0,0510 g.

	Ber. für $C_{19}H_{22}N_2 + (C_2H_5)_2O$	Gef. I	II	III	IV	V
C	77,35	77,01	77,38	—	—	—
H	10,02	9,12	9,80	—	—	—
N	7,86	—	—	8,22	—	—
$(C_2H_5)_2O$	20,88	—	—	—	19,0	20,0

Im Wasserstoffstrom bei 70° bis zum konstanten Gewicht getrocknet:

I. 0,1931 g gaben 0,5755 CO_2 und 0,1456 H_2O.
II. 0,1270 g „ 0,3784 CO_2 „ 0,0998 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$	Gef. I	Gef. II
C	80,79	81,29	81,26
H	9,28	8,43	8,79

Die vom Äther befreite Base ist zunächst ölig: nach längerem Stehen und vollkommenem Austrocknen wurde sie fest und ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren. Schmelzp. 72—73°.

Die Base ist in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Wasser. Sie reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung auf Lackmus deutlich alkalisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Silbernitratlösung gibt mit der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung, aber keine Reduktion. Kupferlösung liefert ein Doppelsalz; Mercurichlorid wird nicht reduziert. Die Base gibt mit Phosphormolybdänsäure eine weiße, nicht blau werdende Fällung. Kaliumpermanganat wird in schwefelsaurer Lösung sofort entfärbt. Jod ist auf die Chloroformlösung der Base ohne Einwirkung. Die Base ist rechtsdrehend.

0,1894 g (vakuumtrocken), in Alkohol zu 10 ccm gelöst, ergab im 1 dm-Rohr $\alpha = + 6{,}12$, daraus $[\alpha]_D^{15} = + 324°$.

I. 0,3833 g Base (72—73°), gelöst in 23 g Chloroform; Siedepunktserhöhung 0.19°.
II. 0,7499 g in 23 g Chloroform; Siedepunktserhöhung 0,40°.
III. 1,1523 g in 23 g Chloroform; Siedepunktserhöhung 0,68°.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
Mol.-Gew.	282	321	298	269

Monojodhydrat, $C_{19}H_{26}N_2$, HJ.

2 g Base, in Alkohol und einigen Tropfen Essigsäure gelöst, wurden mit einer konzentrierten Lösung von 1,5 g Jodnatrium versetzt. Das Jodhydrat scheidet sich sofort in Krystallen aus; durch Umkrystallisieren aus 95 proz. Alkohol erhält man es in langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 225—226° schmelzen.

Digitized by Google

I. 0,130 g, bei 100° getr., gaben 0,2646 CO_2 u. 0,0767 H_2O.
II. 0,2232 g gaben 0,456 CO_2 und 0,1274 H_2O.
III. 0,2264 g „ 0,128 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$, HJ (410,16)	Gef. I	II	III
C	55,59	55,61	55,72	—
H	6,64	6,60	6,38	—
J	30,95	—	—	30,56

Das Jodhydrat wird durch Ammoniak in der Kälte nicht zersetzt; durch Natronlauge wird die Base sofort in Öltropfen abgeschieden, die beim Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben in Krystallen zurückbleiben. Auf die alkoholische Lösung des Jodhydrats ist Jod bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung; im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur tritt Verschmierung ein.

Dijodhydrat, $C_{19}H_{26}N_2$, 2HJ.

Die Base, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einem Überschuß von Jodnatrium versetzt, scheidet beim Reiben das Jodhydrat in Krystallen aus, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelben Säulen krystallisieren, die bei 232—233° unter Zersetzung schmelzen.

0,3010 g gaben 0,263 Jodsilber.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$, 2HJ (538,28)	Gef.
J	47,18	47,23

Durch Zusatz von Ammoniak oder Natriumkarbonatlösung zur wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Dijodhydrats scheidet sich das Monojodhydrat sofort in Krystallen aus. Durch Natronlauge in der Kälte oder durch Ammoniak beim Kochen wird aus der Lösung des Dijodhydrats die Base abgeschieden.

Nitrosodihydrodesoxycinchotin.

Wird die Base in Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, so fällt das Nitrosamin als nicht erstarrendes Öl aus. Durch Zusatz

Digitized by Google

von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure lösen sich die Öltropfen auf und es scheiden sich nach 24 stündigem Stehen Krystalle des Chlorhydrats aus. Diese sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und krystallisieren daraus in langen, grüngelb gefärbten Nadeln, die bei 195° unter Zerlegung schmelzen.

0,2002 g gaben 22,5 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{25}(NO)N_2.HCl$		Gef.
N	12,1	12,99

Die mit Natronlauge abgeschiedene Base war ölig und gab mit Phenolschwefelsäure die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Benzoyldihydrodesoxycinchotin.

2 g Base, in 20 g Äther gelöst, werden mit 1,5 g Benzoylchlorid in 10 ccm Äther unter Kühlung versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde der überstehende Äther von dem öligen Reaktionsprodukt abgegossen, dieses wiederholt mit Äther gewaschen, und durch Zusatz von Alkali daraus die freie Base als ein hellgelbes Öl, leicht löslich in verdünnten Säuren, abgeschieden. Die Benzoylbase ist in Äther unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Trotz längerem Stehen wurde sie nicht fest, aber sie konnte durch ihre Salze identifiziert werden.

Dijodhydrat, $C_{19}H_{25}(COC_6H_5)N_2$, 2 HJ.

Die ölige Benzoylbase wurde, in Alkohol und etwas Essigsäure gelöst, mit einer konzentrierten Lösung von Jodnatrium versetzt, wobei sich das Jodhydrat zunächst als Öl, nachher fest und krystallinisch werdend, ausschied. Die Krystalle waren in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisierten aus Alkohol in kleinen, wasserfreien Nadeln oder Säulen vom Schmelzp. 231—232°.

Durch Alkalilauge wurde in der Kälte die freie Base abgeschieden; durch Ammoniak und Sodalösung erst beim Erwärmen.

Digitized by Google

I. 0,2052 g gaben 0,3606 CO_2 und 0,0925 H_2O.
II. 0,1853 g „ 0,136 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{25}(COC_6H_5)N_2$, 2 HJ (640,14)	Gef. I	II
C	48,59	47,92	—
H	5,02	5,04	—
J	39,53	—	39,67

Monojodhydrat, $C_{19}H_{25}(COC_6H_5)N_2$, HJ.

Wird das Dijodhydrat in Wasser gelöst und tropfenweise mit Ammoniak bis zur schwachen Trübung versetzt, so scheidet sich ein farbloses Öl aus, welches beim Reiben krystallinisch wird. Die Substanz ist in Wasser schwer löslich; aus Alkohol krystallisieren spießige Krystalle vom Schmelzp. 225—226°.

0,1125 g gaben 0,523 AgJ.

Ber. für $C_{19}H_{25}(COC_6H_5)N_2$, HJ (513,22)	Gef.
J 24,73	23,13

Einwirkung von Jodmethyl auf Dihydrodesoxycinchotin.

Methyldihydrodesoxycinchotin-jodhydrat, $C_{19}H_{25}(CH_3)N_2$, HJ.

2 g aus Äther umkrystallisiertes Dihydrodesoxycinchotin, in 10 ccm Äther gelöst, wurden mit einer ätherischen Lösung von 2 g Methyljodid versetzt. Dabei trübt sich die Mischung und scheidet nach einiger Zeit eine reichliche Menge von Krystallen ab, die in Wasser löslich sind, und aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, in Form von schön ausgebildeten, weißen langen Säulen vom Schmelzp. 183—184° krystallisieren. Die Krystalle sind wasserfrei.

I. 0,2178 g gaben 0,4559 CO_2 und 0,1228 H_2O.
II. 0,2005 g „ 0,4176 CO_2 „ 0,1150 H_2O.
III. 0,1811 g „ 0,1001 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{25}(CH_3)N_2$, HJ (424,16)	I	Gef. II	III
C	56,58	57,09	56,80	—
H	6,89	6,31	6,42	—
J	29,93	—	—	29,88

Digitized by Google

Die wäßrige Lösung wird von Kalilauge unter Abscheidung einer in Äther löslichen, öligen Base zersetzt, welche, in Essigsäure gelöst, auf Zusatz von Jodnatrium das Ausgangsmaterial zurücklieferte. Das vorliegende Produkt ist also das Jodhydrat einer methylierten Base: es löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und ist unlöslich in verdünnter Essigsäure. Durch Natriumkarbonat und Ammoniak wird es in der Wärme unter Abscheidung der Base zerlegt, durch Natriumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Methyldihydrodesoxycinchotin-jodmethylat,

$C_{19}H_{25}(CH_3)N_2$, CH_3J.

2 g Methyldihydrodesoxycinchotinjodhydrat wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, die zur Abscheidung der Base gerade erforderliche Menge Natriummethylatlösung zugefügt, und dann 1,5 g Jodmethyl, gelöst in 5 ccm Alkohol, zugesetzt. Nach 24stündigem Stehen war eine reichliche Ausscheidung von Krystallen eingetreten. Sie waren in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, wurden von Alkali nicht zersetzt und waren in verdünnten Säuren leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert das Jodmethylat in langen, grünlichweißen Nadeln aus, die unter Zersetzung bei 271—272° schmelzen.

I. 0,1270 g gaben 0,2668 CO_2 und 0,0742 H_2O.
II. 0,2543 g „ 0,1357 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{25}(CH_3)N_2$, CH_3J (438,94)	Gef. I	II
C	57,42	57,30	—
H	7,11	6,54	—
J	28,92	—	28,85

Dieses Jodmethylat wird auch erhalten, wenn das Methyldihydrodesoxycinchotinjodhydrat, in Wasser gelöst, mit einem Überschuß von Kalilauge versetzt, die freie Base mit Äther ausgeschüttelt und diese ätherische Lösung mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl versetzt wird. Beim Stehen schied sich in diesem Falle

Digitized by Google

das Jodmethylat in sandigen Krystallen vom Schmelzpunkt 271—272° aus.

Elektrolytische Reduktion des Cinchotins (Dihydrocinchonins).

Dihydrodesoxycinchotin.

Das für die folgenden Versuche verwendete Ausgangsmaterial haben wir in folgender Weise hergestellt:

10 g Cinchonin wurden, in 140 ccm destilliertem Wasser und 10 ccm Eisessig gelöst, mit 30 ccm kolloidaler Palladiumlösung (19,6 mg Palladium) in der vorher beschriebenen Weise im Wasserstoffstrom geschüttelt, solange noch Gas aufgenommen wurde. Dann wurde die Lösung mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, aufgekocht, vom ausgeschiedenen Palladium abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Da das so erhaltene Cinchotin noch etwas kolloidales Palladium enthielt, wurde das Produkt in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, schnell aufgekocht und mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Die abgesaugte Base wurde zunächst auf Ton, nachher bei 80° getrocknet, durch Kochen mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Chloroform gelöst und aus der filtrierten Lösung das Chloroform teilweise abdestilliert. Nach der Abkühlung krystallisierte das Cinchotin (Dihydrocinchonin) in schneeweißen, langen, seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 170° schmolzen.

2 g des so gereinigten Cinchotins wurden in 25 ccm 50prozentiger Schwefelsäure gelöst und im Tafelschen Apparat[1]) bei 25° und mit einer Stromstärke von 5 Ampere reduziert. Die Kathodenfläche betrug 24 qcm und die Dauer der Reduktion etwa 1 Stunde.

Die aufgenommene Menge Wasserstoff schwankt für 2 g Cinchotin zwischen 168—182 ccm.

In größerem Maßstabe, bis zu 5 g Ausgangsbase,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2219 (1900).

Digitized by Google

gelöst in 25 ccm Schwefelsäure, haben wir in demselben Apparat bei einer Stromstärke von 10 Ampere gearbeitet, ohne den verbrauchten Wasserstoff zu messen. Das Ende der Reduktion läßt sich daran ersehen, daß eine Probe des Reduktionsprodukts, nach der Ausfällung mit Ammoniak, in Chloroform sich leicht löst, während Cinchotin schwer löslich ist. Die Kathodenflüssigkeit wurde alsdann mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, filtriert und unter guter Kühlung mit verdünnter Natronlauge übersättigt, wobei sich ein Öl ausschied, welches mit Chloroform ausgeschüttelt wurde (Ausbeute 4,5 g). Dieses Öl ist eine Mischung von wenigstens zwei Basen, von denen die eine ein krystallisierendes Jodhydrat bildet. Zur Darstellung desselben wurde das Öl in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Jodnatrium versetzt. Dabei scheidet sich ein rot gefärbtes Öl aus, welches nach einiger Zeit allmählich halbfest wird, ohne jedoch zu krystallisieren. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit und dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Öl mit einigen Tropfen Alkohol verrieben und ging dabei allmählich in Krystalle über. Diese sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren, schwer löslich in Alkohol und aus letzterem in der Wärme umkrystallisierbar. Nach mehrmaliger Krystallisation wurden kleine Säulen erhalten, welche bei 231—233° schmolzen (Ausbeute 3—4 g).

I. 0,1629 g (bei 100° getr.) gaben 0,255 CO_2 und 0,0706 H_2O.
II. 8,475 mg gaben 13,215 CO_2 und 3,935 H_2O.
III. 0,0951 g „ 0,0833 AgJ.
IV. 0,1905 g „ 0,1674 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$, 2 HJ	Gef. I	II	III	IV
C	42,38	42,69	42,50	—	—
H	5,24	4,85	5,19	—	—
J	47,18	—	—	47,35	47,50

Nach Schmelzpunkt und Analyse, sowie nach allen Eigenschaften ist dieses Salz identisch mit dem Dijodhydrat des aus Dihydrodesoxycinchonin mittelst Wasser-

Digitized by Google

stoff bei Gegenwart von Palladium erhaltenen Dihydrodesoxycinchotins.

Das Dijodhydrat, in heißem Wasser gelöst, wurde mit verdünnter Ammoniak- oder Natriumkarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, wobei das *Monojodhydrat* vom Schmelzp. 226° sich abschied. Es wurde nochmals analysiert.

I. 0,1749 g (getr. bei 100°) gaben 0,3542 CO_2 und 0,0886 H_2O.
II. 0,1674 g gaben 0,3420 CO_2 und 0,0950 H_2O.
III. 0,1895 g „ 0,102 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$, HJ	Gef. I	II	III
C	55,59	55,23	55,72	—
H	6,64	5,66	6,31	—
J	30,95	—	—	30,81

Die abgeschiedene Base ließ sich aus Äther umkrystallisieren und zeigte den Schmelzp. 61—62°. Durch Erwärmen im Wasserstoffstrom ging diese Substanz in ein Öl über, welches beim Animpfen mit der ätherfreien, bei 71—72° schmelzenden Base erstarrte und, aus Ligroin umkrystallisiert, ebenfalls bei 71—72° schmolz.

Perchlorat. 2 g Base wurden in 10 g Alkohol gelöst und mit Überchlorsäure neutralisiert. Beim Eindampfen hinterbleibt ein Öl, welches beim Stehen erstarrte. Aus Alkohol krystallisiert es in tafelförmigen Blättchen, welche bei 234—235° schmelzen. Das gleiche Perchlorat gab auch das früher erwähnte Dihydrodesoxycinchotin. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

I. 0,1458 g gaben 0,2548 CO_2 und 0,070 H_2O.
II. 0,0895 g „ 0,1594 CO_2 „ 0,0503 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2$, $2HClO_4$	Gef. I	II
C	47,19	47,99	48,59
H	5,84	5,41	6,29

Acetyldihydrodesoxycinchotin. Kocht man die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und dampft dann unter Zusatz von Alkohol ein, so hinterbleibt ein Rück-

Digitized by Google

stand, welcher, mit Ammoniak übersättigt, eine ölige Base liefert.

Durch Auflösen derselben in Alkohol, Ansäuren mit Eisessig und Versetzen mit Jodnatrium gewinnt man das Jodhydrat in Krystallen, welche in Alkohol und Wasser schwer löslich sind und aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisierten, die bei 245—246° unter Zersetzung schmolzen. Das gleiche Jodhydrat bekommt man aus dem auf anderem Wege gewonnenen Dihydrodesoxycinchotin.

I. 0,0822 g, bei 100° getr., gaben 0,1671 CO_2 u. 0,0487 H_2O.
II. 0,174 g gaben 0,0909 AgJ.

	Ber. für	Gef.	
$C_{19}H_{25}(COCH_3)N_2$, HJ (452,16)		I	II
C	55,98	55,45	—
H	6,05	6,63	—
J	28,19	—	28,24

Hexahydrodesoxycinchonin = Tetrahydrodesoxycinchotin.

A. Durch Reduktion des Dihydrodesoxycinchotins mit Natrium.

4 g der über das Jodhydrat gereinigten Base wurden in 80 ccm Amylalkohol gelöst, 4 g in Scheiben geschnittenes Natriummetall schnell eingetragen und so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Natrium in Lösung gegangen war. Dann wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert, wobei das Reduktionsprodukt sich als Öl ausschied. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers bekam man das Reduktionsprodukt als ein in Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren lösliches, braungefärbtes Öl (2,6 g).

Dijodhydrat, $C_{19}H_{28}N_2$, 2HJ.

Die freie Base wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Jodnatrium im Überschuß versetzt. Das Jodhydrat schied sich beim Reiben sofort krystallinisch

Digitized by Google

aus. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; aus Alkohol krystallisierten kleine, gelbe, warzenförmig gruppierte Säulen, welche bei 277—278° schmolzen.

I. 10,650 mg gaben 16,495 CO_2 und 5,735 H_2O.
II. 0,1001 g „ 0,0875 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{28}N_2$, 2HJ	Gef. I	II
C	42,21	42,24	—
H	5,60	6,02	—
J	47,00	—	47,25

Monojodhydrat, $C_{19}H_{28}N_2$, HJ.

Durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder Soda zu der Lösung des Dijodhydrates scheidet sich das Monojodhydrat sofort in Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bekommt man es in weißen, langen Säulen, welche bei 225—226° schmolzen.

I. 9,690 mg gaben 19,420 CO_2 und 6,140 H_2O.
II. 0,1281 g „ 0,720 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{28}N_2$, HJ	Gef. I	II
C	55,32	54,66	—
H	7,09	7,25	—
J	30,79	—	30,38

Durch Kalilauge wird die Base aus ihren Salzen sofort abgeschieden, durch Ammoniak und Natriumcarbonatlösung erst beim Erwärmen.

Sie ist ölig und liefert ein öliges Nitrosamin. Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure entfärbt verdünnte Kaliumpermanganatlösung erst nach einiger Zeit, was mit der Abwesenheit aliphatischer Doppelbindungen im Einklang ist.

B. Durch Reduktion des Tetrahydrodesoxycinchonins mit kolloidalem Palladium.

3 g Tetrahydrodesoxycinchonin, über das Jodhydrat gereinigt, wurden in 50 ccm Alkohol und 20 ccm destilliertem Wasser gelöst, mit 15 ccm Palladiumhydrosol-

Digitized by Google

lösung (9,8 mg Pd) versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach $2^1/_2$ Stunden wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen; die verbrauchte Menge Wasserstoff betrug 210 ccm (0° und 760 mm), entsprechend etwa 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Tetrahydrodesoxycinchonin. (Berechnet für 3 g Base 239,7 ccm.)

Die Lösung wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Verjagen ein dunkel gefärbtes Öl zurückblieb. Dieses wurde in schwefelsaurer Lösung mit überschüssigem Jodnatrium versetzt, wobei sich sofort ein Dijodhydrat in gelben Krystallen ausschied, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 277—278° schmolzen, d. h. den gleichen Schmelzpunkt aufwiesen, wie das Dijodhydrat der nach A. hergestellten Base. Auch der Mischschmelzpunkt war derselbe. Ebenso erwiesen sich die Monojodhydrate als identisch.

II. Isodihydrodesoxycinchonin.

Der in Äther lösliche Teil des bei der elektrolytischen Reduktion des Cinchonins erhaltenen Rohprodukts verblieb nach dem Abdestillieren des Äthers als ein in der Wärme dünnflüssiges, in der Kälte zähes Öl, welches bei längerem Stehen unter Abkühlung sich trübte. Diese Trübung rührte von der Abscheidung von Krystallen der festen Base her, welche in Äther nicht vollkommen unlöslich ist. Man entfernt die Krystalle beinahe vollständig, wenn man das Öl wiederholt unter Kühlung mit Äther behandelt, welcher dann die krystallinischen Ausscheidungen ungelöst läßt. Wird die ätherische Lösung schließlich eingedampft, so bekommt man ein hellgelbes, vollständig klares Öl, welches einen eigenartigen Geruch zeigt. In Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Aceton und verdünnten Säuren ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser. Das Öl reagiert in alkoholischer, wäßriger Lösung alkalisch.

Digitized by Google

Die im Wasserbad und im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Base ergab folgende Zahlen:

I. 0,1068 g gaben 0,310 CO_2 und 0,0825 H_2O.
C 79,16, H 8,64
II. 0,1518 g gaben 0,450 CO_2 und 0.1177 H_2O.
C 80,85, H 8,68

Bei der Destillation im Vakuum bei 18 mm Druck gingen bei 270—280° einige Tropfen über, die Hauptmenge destillierte erst bei 295°, unzersetzt, als hellgelbes, dickes Öl.

Die im Vakuumexsiccator über Kalk und konzentrierter Schwefelsäure getrocknete, destillierte Base gab folgende Zahlen:

III. 0,1193 g gaben 0,3532 CO_2 und 0,928 H_2O.
IV. 0,1167 g „ 0,3454 CO_2 „ 0,0911 H_2O.
V. 0,1992 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 17° u. 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$	Gef. I	II	III	IV	V
C	81,37	79,16	80,85	80,74	80,72	—
H	8,63	8,64	8,68	8,70	8,74	—
N	9,99	—	—	—	—	9,77

Nicht destilliertes Öl.

0,570 g, zu 10 ccm in Alkohol gelöst bei 20° (1 dcm-Rohr), $\alpha = +8{,}52°$, daraus $[\alpha]_D^{20} = +149{,}4°$.

Destilliertes Öl.

0,4174 g, zu 10 ccm in Alkohol gelöst bei 20° (1 dcm-Rohr), $\alpha = +4°$, daraus $[\alpha]_D^{20} = +95{,}8$.

Der große Unterschied im Drehungsvermögen des destillierten Öles, verglichen mit demjenigen des undestillierten, scheint darauf hinzuweisen, daß letzteres noch krystallisierte Base gelöst enthält, deren Drehungsvermögen viel höher ($\alpha_D = +256$) ist.

Diese Base liefert mit Pikrinsäure und anderen Alkaloidreagenzien amorphe Fällungen. Sie reagiert heftig mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid, gibt aber nur amorphe, halbfeste Verbindungen. Auch das Nitrosamin ist ölig.

Digitized by Google

Die Base wird von Phosphormolybdänsäure mit grüngelber Farbe gefällt. Mercuronitratlösung wird von der schwefelsauren Lösung der Base nicht reduziert; Mercurichlorid wird erst nach längerem Kochen unter Ausscheidung eines halbfesten Doppelsalzes reduziert. Durch Übersättigung der Lösung mit Natronlauge und Ausschütteln mit Äther bekam man nur amorphe Produkte, welche keine krystallisierbaren Derivate lieferten. Silbernitratlösung wird durch die alkoholische Lösung der Base unter Abscheidung eines Silberspiegels reduziert. Die Base ist rechtsdrehend.

Platinsalz. Wird die Base, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit überschüssiger wäßriger Platinchloridlösung versetzt, so scheiden sich zunächst Flocken aus, die beim Erwärmen krystallinisch werden. Das abfiltrierte Chloroplatinat wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,322 g gaben 0,092 Pt.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2$, H_2PtCl_6	Gef.
Pt	28,31	28,58

Zur Kenntnis der Diäthylcarbobenzonsäure;

von *Richard Anschütz* und *Oskar Motschmann.*

[Zweite Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingelaufen am 7. Oktober 1914.)

Vor 23 Jahren veröffentlichte ich in Gemeinschaft mit meinem damaligen Schüler Wilhelm Berns [1]) eine Abhandlung über die Diäthylcarbobenzonsäure, ein Kondensationsprodukt von Desoxybenzoin mit alkoholischer Kali-

[1]) Diese Annalen **261**, 298 (1891).

Digitized by Google

lauge. Wir bewiesen, daß die von Zagoumenny[1]) durch Schmelzen der Diäthylcarbobenzonsäure mit Kalihydrat erhaltene, von ihm als Diäthylbenzoesäure bezeichnete Säure jedenfalls eine der zwölf denkbaren isomeren Phenylvaleriansäuren ist. Denn sie gab bei der Oxydation Benzoesäure. Wir zeigten ferner, daß diese Phenylvaleriansäure sicher verschieden ist von den beiden von Adolf Baeyer und O. R. Jackson[2]) beschriebenen Phenylvaleriansäuren: der bei 58—59° schmelzenden δ-Phenyl-n-valeriansäure und der flüssigen α-Äthyl-β-phenylpropionsäure oder Benzyläthylessigsäure. Die Phenylvaleriansäure aus Diäthylcarbobenzonsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls flüssig wie die Benzyläthylessigsäure, die wir aus Benzyläthylacetessigester darstellten. Allein die letztere gibt ein bei 88—89° schmelzendes Anilid, das völlig verschieden ist von dem bei 101—102° schmelzenden Anilid der Phenylvaleriansäure aus Diäthylcarbobenzonsäure. Beide Anilide untersuchte damals auf Veranlassung meines Freundes C. Hintze in Breslau dessen Schüler Stanislaus Jander krystallographisch.

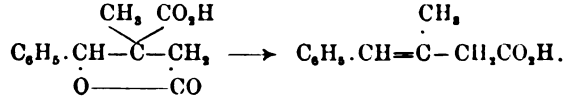
Im Laufe der Jahre sind außer der Phenylvaleriansäure acht von den zwölf der Theorie nach denkbaren Isomeren bekannt geworden. Damals war ich aus theoretischen Gründen geneigt, in der aus Diäthylcarbobenzonsäure erhaltenen Phenylvaleriansäure die β-Benzyl-β-methylpropionsäure zu sehen. Neuerdings habe ich das alte Thema im Verein mit Herrn Dr. Oskar Motschmann wieder aufgegriffen. Es ist uns gelungen, die β-Benzyl-β-methylpropionsäure synthetisch darzustellen und ihre Identität mit der Phenylvaleriansäure aus Diäthylcarbobenzonsäure einwandfrei zu beweisen. Dadurch ist ein neuer Gesichtspunkt gewonnen für die Auffassung der Konstitution der Diäthylcarbobenzonsäure selbst und für die Erklärung des Kondensationsaktes, durch den sie entsteht.

[1]) Diese Annalen **184**, 163 (1876).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 118 (1880).

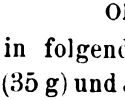
Digitized by Google

Um die β-Benzyl-β-methyl-propionsäure zu bereiten, war nur die von Rudolf Fittig und Louis Liebmann[1]) durch Destillation der β-Methylphenylparaconsäure gewonnene β-Methyl-γ-phenylisocrotonsäure zu reduzieren:



Wir zogen es jedoch vor, einen anderen Weg zur Gewinnung der β-Methyl-γ-phenylisocrotonsäure einzuschlagen. Wir gingen vom Phenylaceton oder Benzylmethylketon aus, das wir zunächst mit Jodessigester und Magnesium behandelten. Durch Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Salzsäure erhält man den β-Benzyl-β-methyl-β-oxypropionsäureester oder γ-Phenyl-β-methyl-β-oxybuttersäureester, der sich leicht in γ-Phenyl-β-methylisocrotonsäureester umwandeln läßt. Durch Anlagerung von Jodwasserstoff an die γ-Phenyl-β-methylisocrotonsäure entsteht eine jodsubstituierte Buttersäure, die durch Reduktion in die β-Benzyl-β-methylpropionsäure oder γ-Phenyl-β-methyl-n-buttersäure übergeht.

β-Benzyl-β-methyl-β-oxypropionsäure- oder γ-Phenyl-β-methyl-β-oxybuttersäure-äthylester,



Kp_{15} 162°, wird in folgender Weise dargestellt. Man löst Phenylaceton (35 g) und Jodessigester (56 g) in Benzol (150 ccm) und versetzt die Lösung allmählich mit Magnesiumspänen (7 g). Die Reaktion tritt unter lebhaftem Sieden des Benzols ein und wird durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Man versetzt die dunkelbraune Lösung mit Eis und zerlegt die Magnesiumverbindung durch Salzsäure. Die mit Natriumthiosulfat, Natriumbicarbonat und Wasser durchgeschüttelte

[1]) Diese Annalen 255, 270 (1889).

Digitized by Google

Benzollösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Benzols den Oxysäureester als braungefärbtes Öl. Durch Destillation unter stark vermindertem Druck wird der Ester rein erhalten (32 g).

0,1403 g gaben 0,3581 CO_2 und 0,1014 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	Gef.
C	70,27	69,75
H	8,17	8,09

γ-Phenyl-β-methyl-isocrotonsäureäthylester,

$$C_6H_5.CH{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}.CH_2CO_2C_2H_5,$$

$Kp._{12}$ 146—147°, entsteht, wenn man zunächst den γ-Phenyl-β-methyl-β-oxybuttersäureäthylester (50 g) mit Phosphorpentachlorid (46 g) mischt, wobei unter Salzsäureentwicklung die Reaktion sofort eintritt. Zur Beendigung der Bildung von *γ-Phenyl-β-methyl-β-chlorbuttersäureäthylester* erwärmt man die Reaktionsmasse im Paraffinbad auf 110—130°. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids unter vermindertem Druck steigt der Siedepunkt, Salzsäure spaltet sich ab und der γ-Phenyl-β-methyl-β-isocrotonsäureester (36 g) geht über.

0,2662 g gaben 0,7448 CO_2 und 0,1850 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$	Gef.
C	76,47	76,31
H	7,84	7,77

Durch Einwirkung von Natriumamalgam in sauer gehaltener alkoholischer Lösung wird der Äther nicht reduziert. Kocht man ihn mit einem Überschuß von Natronlauge, so geht er in das Natriumsalz der γ-Phenyl-β-methylisocrotonsäure über. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Säure als Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie, wie das R. Fittig und Louis Liebmann beschreiben, in flachen Täfelchen, die bei 111—112° schmelzen.

0,1891 g gaben 0,5210 CO_2 und 0,1200 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.
C	75,00	75,14
H	6,82	7,10

Digitized by Google

Ebensowenig wie der Äthylester ließ sich die Säure selbst in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduzieren. R. Fittig und L. Liebmann hatten bereits gezeigt, daß sich Bromwasserstoff an die γ-Phenyl-β-methylisocrotonsäure anlagert, und man konnte erwarten, daß sich das Brom dann leicht mittels Natriumamalgam durch Wasserstoff würde ersetzen lassen. Wir zogen es vor, das Jodwasserstoffadditionsprodukt zu reduzieren zu

γ-Phenyl-β-methylbuttersäure, β-Benzyl-β-methylpropionsäure,

$$C_6H_5.CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H.CH_2CO_2H\,'$$

Kp.$_{18}$ 172°. Man schüttelt die γ-Phenyl-β-methylisocrotonsäure (20 g) mit einem Überschuß von konzentrierter wäßriger Jodwasserstoffsäure. Die Anlagerung von Jodwasserstoff erfolgt leicht und glatt. Man verdünnt mit Wasser und nimmt die γ-Phenyl-β-methyljodbuttersäure mit Äther auf, trennt von der verdünnten Jodwasserstoffsäure und verdunstet den Äther bei gewöhnlicher Temperatur. Ohne weitere Reinigung reduzierten wir die jodierte Säure in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit einem Überschuß von 3prozentigem Natriumamalgam (250 g). Nach Beendigung der Reduktion neutralisiert man, verdampft den Alkohol und zerlegt das zurückbleibende Natriumsalz mit verdünnter Schwefelsäure. Die Säure nimmt man mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Wasser, trocknet sie, destilliert den Äther ab und dann den Rückstand unter stark vermindertem Druck. Die reine Säure (17 g) bildet ein farbloses dickes Öl, das auch beim Abkühlen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarren wollte.

0,1104 g gaben 0,3013 CO_2 und 0,0782 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$	Gef.
C	74,16	74,43
H	7,87	7,92

Silbersalz, $C_{11}H_{13}O_2Ag$, wird in glänzenden Blättchen erhalten, wenn man die mit Natronlauge neutralisierte

Digitized by Google

alkoholische Lösung der Säure mit Silbernitratlösung fällt.

0,3332 g gaben 0,1256 Ag.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Ag$	Gef.
Ag	37,89	37,69

γ-Phenyl-β-methylbuttersäurechlorid, $C_{11}H_{13}OCl$, $Kp._{14}$ 133—135°, wird in ziemlich guter Ausbeute — aus 12 g Säure 10 g Chlorid — erhalten durch Behandeln der Säure mit einem Überschuß von Thionylchlorid. Die freiwillig eintretende Reaktion führt man durch Erhitzen unter Rückflußkühlung zu Ende und reinigt das Chlorid durch einmalige Destillation unter vermindertem Druck.

0,1305 g gaben 0,0945 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{13}OCl$	Gef.
Cl	18,07	17,93

γ-Phenyl-β-methylbuttersäureanilid,

$$C_6H_5CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H.CH_2CONHC_6H_5,$$

Schmelzp. 101°, entsteht beim allmählichen Versetzen einer Lösung des Chlorids in trocknem Äther mit etwas mehr als der diäquimolekularen Menge Anilin. Man filtriert vom Anilinchlorhydrat ab und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Aus Alkohol rasch krystallisiert, bildet das Anilid weiße, lange Nadeln, langsam krystallisiert meßbare, prismatische Krystalle.

I. 0,2517 g gaben 0,7479 CO_2 und 0,1669 H_2O.
II. 0,1658 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 17° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$	Gef. I	Gef. II
C	80,63	81,04	—
H	7,51	7,42	—
N	6,33	—	6,71

Dieses Anilid ist, wie sich krystallographisch beweisen läßt, identisch mit dem früher von Anschütz und Berns beschriebenen Anilid der Phenylvaleriansäure aus Diäthylcarbobenzonsäure. Die beiden Anilide haben denselben Schmelzpunkt, der durch Mischen der Anilide nicht verändert wird.

Digitized by Google

Seinerzeit hatte, wie bereits eingangs erwähnt, C. Hintze in Breslau seinen inzwischen verstorbenen Schüler Stanislaus Jander veranlaßt, das von Anschütz und Berns dargestellte Anilid der Phenylvaleriansäure aus Diäthylcarbobenzonsäure zu messen. Die Hintze neuerdings von mir eingeschickten Krystalle des synthetischen γ-Phenyl-β-methylbuttersäureanilids ließ er durch seinen Schüler Siegfried Riedel krystallographisch prüfen. Wie ich nicht anders erwartete, war es identisch mit dem von Jander gemessenen Anilid. Allein es schien gewisser Unstimmigkeiten halber wünschenswert, besser ausgebildete Krystalle des von Jander untersuchten Anilids der Phenylvaleriansäure aus Diäthylcarbobenzonsäure darzustellen. Dieser Arbeit unterzog sich Hr. Motschmann, so daß Herr Riedel imstande war, das Anilid der Phenylvaleriansäure auch unmittelbar mit dem Anilid der γ-Phenyl-β-methylbuttersäure krystallographisch zu vergleichen. Herr Riedel stellte zunächst seine an dem synthetischen Phenylvaleriansäureanilid oder γ-Phenyl-β-methylbuttersäureanilid angestellten Beobachtungen in nachfolgender Art zum bequemen Vergleich den Janderschen gegenüber.

Krystallsystem: rhombisch.

Achsenverhältnis:

Riedel: a : b : c = 0,69890 : 1 : 0,66168,
Jander: a : b : c = 0,68451 : 1 : 0,60844.

Beobachtete Formen:

Riedel: c{001}, m{110}, b{010}, o{212}, a{100},
Jander: c{001}, m{110}, b{010}, o{323}, n{130}.

Winkeltabelle:

	Riedel		Jander
	berechnet	gemessen	angegeben
o : c = (212) : (001)	—	*45° 5′	44° 20′
m : m = (110) : (1$\bar{1}$0)	—	*69° 54′	68° 47′
m : o = (110) : (212)	47° 1′	46° 48′	46° 29′
o : b = (212) : (010)	76° 29′	76° 34′	—
o : a = (212) : (100)	48° 3′	—	—

„Zu vorstehender Tabelle ist folgendes zu bemerken: Kaum ist die Identität der von Jander und von mir gemessenen Krystalle

Digitized by Google

zu bezweifeln, nur scheinen die Janderschen Krystalle weniger gut ausgebildet gewesen zu sein. Jander hat offenbar die Winkel o c = 44° 20′ und Winkel m m = 68° 47′ als Fundamentalwinkel genommen, aus denen genau das von ihm angegebene Achsenverhältnis folgt und m o = 46° 22′ und weiter Winkel o b′ = 73° 8′ für (323):(010), also sehr abweichend von den von mir gemessenen und berechneten Werten o b = (212) (010). Da ersichtlich für o = (212) die berechneten Werte o m und o b befriedigend mit den gemessenen übereinstimmen, so ist das Symbol (212) dem Janderschen (323) vorzuziehen. Offenbar hat Jander den Winkel o b an seinen Krystallen nicht messen können, sonst wäre ihm sicher die starke, aus der Annahme o = (323) folgende Abweichung aufgefallen.

Die mir vorliegenden farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Krystalle sind tafelförmig nach der Längsfläche b{010} und nach der Vertikalachse c gestreckt. Neben b{010} herrscht das Prisma m{110} vor, sodann treten die Basis c{001} und die Pyramide o{212} als kleine Endflächen auf, wobei c{001} vorherrscht, während von der Pyramide o{212} meist nur wenige Flächen klein ausgebildet sind, die aber gute Reflexe geben. Die Querfläche a{100} wurde nur äußerst selten beobachtet. Ein zweites Vertikalprisma, das Jander mit n{130} bezeichnet hat, konnte ich nirgends nachweisen.

Die zur Basis genommene Fläche c{001} ist ausgezeichnet als Ebene einer deutlichen Spaltbarkeit, sowie als Ebene der optischen Achsen. Die b-Achse ist die erste Mittellinie und Achse der kleinsten Elastizität; der optische Charakter ist daher positiv. Der scheinbare optische Achsenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, beträgt für Na-Licht

$$2H_0 = 96° 10′,$$

während Jander 92° 21′ für ein offenbar anderes, nicht näher bestimmtes Öl angibt. In Luft treten die Achsen nicht mehr aus. In optischer Hinsicht stimmen meine Beobachtungen mit den Janderschen überein, wodurch die Identität der mir übersandten Krystalle mit den früheren, von Jander beobachteten, erwiesen ist.

Nachdem die Untersuchung soweit abgeschlossen war, erhielt ich die von Herrn Dr. Motschmann neu dargestellten Krystalle des von Jander gemessenen Anilids der Phenylvaleriansäure aus Diäthylcarbobenzonsäure. Diese gut ausgebildeten Krystalle lieferten den Beweis, daß die früher von Jander gemessenen tatsächlich viel weniger gut gewesen sein müssen. Denn die jetzt neu dargestellten Krystalle stimmen auch in den Winkeln sehr genau mit den synthetisch dargestellten überein, wie folgende nur auf meinen eigenen Messungen beruhende Tabelle zeigt:

Digitized by Google

	synth. Anilid		Anilid, aus Diäthylcarbobenzonsäure erhalten.
	berechnet	gemessen	gemessen
o : c = (212) : (001)	—	*45° 5′	45° 3′
m : m = (110) : (1$\bar{1}$0)	—	*69° 54′	69° 56′
m : o = (110) : (212)	47° 1′	46° 48′	46° 57′
o : b = (212) : (010)	76° 29′	76° 34′	76° 33′
o : a = (212) : (100)	48° 3′	—	48° 2′

Hierdurch ist also die Identität beider Substanzen einwandwandfrei erwiesen."

Vor Ermittelung der Konstitution der bei der Spaltung der Diäthylcarbobenzonsäure mit Kalihydrat entstehenden Phenylvaleriansäure als γ-Phenyl-β-methylbuttersäure oder γ-Phenylisovaleriansäure fehlte es für die Ableitung einer Konstitutionsformel der Diäthylcarbobenzonsäure an jeder Grundlage. Nachdem nunmehr durch Synthese die Konstitution des Spaltungsproduktes festgestellt ist, kann man mit allem Vorbehalt, den eine so gewaltsame Reaktion wie die Kalischmelze beansprucht, den Versuch einer Erklärung der Entstehung der Diäthylcarbobenzonsäure und damit ihrer Konstitution wagen.

Die Bildung der Diäthylcarbobenzonsäure aus Desoxybenzoin und alkoholischem Kali erfolgt unter Oxydation von Äthylalkohol zu Acetaldehyd, wobei ein entsprechender Teil des Desoxybenzoins zu Toluylenhydrat reduziert wird. Desoxybenzoin und Acetaldehyd kondensieren sich dann zu der Diäthylcarbobenzonsäure.

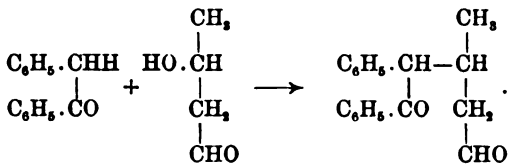
Man kann ferner annehmen, daß sich zunächst zwei Moleküle Acetaldehyd miteinander zu Aldol unter dem Einfluß des Alkalis kondensieren. Denn bereits bevor Wurtz[1]) Acetaldehyd mit Salzsäure zu Aldol kondensierte, hatte Aug. Kekulé[2]) gefunden, daß bei der alkalischen Reduktion des Acetaldehyds mit Natriumamalgam Butylenglykol sich bildet. Für dieses Glykol hat Kekulé,

[1]) Bull. soc. chim. [2] 17, 289 (1872, 5. April).

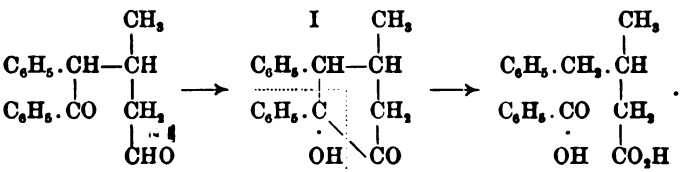
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 56 (1872, 3. Februar).

Digitized by Google

„da es sich um ein durch Kondensation von zwei Aldehydmolekülen entstandenes Produkt handelt", drei Formeln in Betracht gezogen, von denen er durch Oxydation die Formel $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2OH$ beweist. Die Formel kommt dem Reduktionsprodukt des Aldols zu, aus dem Kekulés Butylenglykol auch in der Tat erhalten wurde. Die Vereinigung von Desoxybenzoin mit Aldol könnte sich nach folgendem Schema vollziehen:



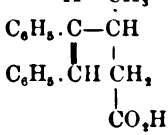
Allein ein derartiges Aldehydketon hätte keine sauren Eigenschaften mehr. In der Tat ist die Diäthylcarbobenzonsäure eine sehr schwache Säure, die sich weder in Sodalösung, noch in Ammoniumcarbonat, noch in Salmiakgeist auflöst. Wie sich zwei Benzaldehydmoleküle zu Benzoin kondensieren, so könnte hier unter Ringschluß eine cyclische Benzoinkondensation eintreten, entsprechend dem Schema:



Diese Formel I würde die Spaltung der Diäthylcarbobenzonsäure in Benzoesäure und Phenylisovaleriansäure verständlich machen, auch könnte ein derartiges cyclisches Ketol schwach saure Eigenschaften haben, es wäre *1,2-Diphenyl-3-methylcyclopentan-1-ol-5-on.* Im Widerspruch mit dieser Auffassung steht es, daß es Anschütz und Berns weder gelang, die Diäthylcarbobenzonsäure zu acetylieren, noch die Ketongruppe durch Oximbildung nachzuweisen, wohl aber erhielten sie mit Alkohol und Salzsäure einen Äthyläther.

Digitized by Google

Wollte man trotz der so schwach sauren Eigenschaften in der Diäthylcarbobenzonsäure eine Carbonsäure sehen, so wäre folgende Formel II zu berücksichtigen, die allerdings die Spaltung in γ-Phenylisovaleriansäure und Benzoesäure weniger gut erklärt:



Die Synthese der γ-Phenylisovaleriansäure oder γ-Phenyl-β-methyl-n-buttersäure hat uns veranlaßt, die Untersuchung der Diäthylcarbobenzonsäure selbst wieder aufzunehmen.

Studien in der Thiophenreihe.[1]) VI. Über die Kondensation von Thiophen mit Phthalsäureanhydrid;

von *Wilhelm Steinkopf.*

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingelaufen am 21. Oktober 1914.)

Die Kondensation von Benzol und Phthalsäureanhydrid mit Hilfe von Aluminiumchlorid führt bekanntlich zur o-Benzoylbenzoesäure, aus der durch Wasserabspaltung Anthrachinon entsteht. Die analoge Reaktion mit Thiophen, die über die o-*Thenoylbenzoesäure* zu einem Thiophenanalogen des Anthrachinons führen müßte, sollte nach Versuchen von F. Ernst[2]), die im

[1]) 1.—5. Mitteilung: diese Annalen **403**, 1 (1914).

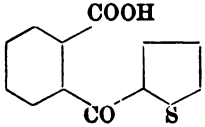
[2]) Ernst, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3278 (1886).

Digitized by Google

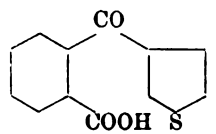
V. Meyerschen Laboratorium ausgeführt, aber nicht näher beschrieben wurden, nicht realisierbar sein. Es hat sich indessen gezeigt, daß sich unter bestimmten Arbeitsbedingungen diese Kondensation sehr wohl durchführen läßt — allerdings mit einer Ausbeute von nur etwa 20—25 Proz. der Theorie. Die Bildung des *Dithienylphthalids*, des Anologen des Diphenylphthalids, das bei der Synthese der o-Benzoylbenzoesäure nebenbei entsteht, konnte hier nicht beobachtet werden.

Der o-Thenoylbenzoesäure könnten a priori zwei Formeln zukommen, je nachdem das α- oder β-Kohlenstoffatom des Thiophens in Reaktion tritt:

I



II



Obwohl schon aus Analogiegründen Formel I die wahrscheinlichere ist, habe ich sie auf verschiedenen Wegen zu beweisen versucht. Die meisten dieser Versuche sind mißlungen, so die Kondensation des 2-Quecksilberchloridthiophens mit o-Cyanbenzoylchlorid, wobei das Nitril der o-Thenoylbenzoesäure erwartet wurde, wie auch die Destillation des thenoylbenzoesauren Calciums mit Kalk, wobei das Phenyl-2-thienylketon entstehen sollte. Durchführen ließ sich nur die Oxydation des o-Tolyl-2-thienylketons[1]), wobei, allerdings in recht geringer Ausbeute, die gleiche Säure wie bei der Kondensation von Thiophen mit Phthalsäureanhydrid erhalten wurde, so daß ihre Konstitution als *o-2-Thenoylbenzoesäure* eindeutig feststeht.

Die o-2-Thenoylbenzoesäure zeigt im Vergleich mit der o-Benzoylbenzoesäure Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten. Wie diese liefert sie mit Hydroxylamin ein *Oxim-*

[1]) Siehe Steinkopf u. Bauermeister, diese Annalen **403**, 70 (1914).

Digitized by Google

anhydrid; wie diese bildet sie zwei isomere Ester, deren einer, der tiefer schmelzende, nach den Untersuchungen H. Meyers in der Benzolreihe[1]) der *normale*, aus dem Silbersalz und Jodäthyl oder durch direkte Veresterung der Säure entsteht, deren anderer, höher schmelzender, nach H. Meyer der *Pseudoester*, sich aus Alkohol und dem Chlorid der Säure bildet. Dabei ist es gleichgültig, ob das Chlorid mit Thionylchlorid oder mit Phosphorpentachlorid hergestellt ist, stets resultiert daraus der Pseudoester, im Gegensatz zur o-Benzoylbenzoesäure, bei der je nach der Herstellungsweise des Chlorids der normale oder der Pseudoester entsteht. Demnach existiert bisher nur das Pseudochlorid der Thenoylbenzoesäure; das normale Chlorid darzustellen gelang nicht.

Beide Ester lösen sich übrigens in konz. Schwefelsäure mit der gleichen, gelben Farbe, die nach einigem Stehen in Braungelb umschlägt, wiederum im Gegensatz zur o-Benzoylbenzoesäure, deren normaler Ester sich farblos, deren Pseudoester sich mit citronengelber Farbe löst.

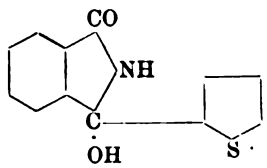
Während das Amid der o-Benzoylbenzoesäure sowohl aus dem normalen, wie aus dem Pseudoester leicht durch längere Einwirkung von Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden kann, reagiert der normale Thenoylbenzoesäureester mit alkoholischem Ammoniak weder in der Kälte noch bei mehrstündigem Erhitzen unter Druck auf 160°. Der Pseudoester dagegen geht schon bei $1^1/_2$—2 tägigem Stehen mit alkoholischem Ammoniak quantitativ in das *Amid* über, besitzt also eine in der Benzolreihe nicht beobachtete wesentlich größere Reaktionsfähigkeit als der normale Ester. Schon die Tatsache, daß dieses Amid nur aus dem Pseudoester entsteht, dürfte dafür sprechen, daß auch ihm eine Pseudoform zukommt (bei der Benzoylbenzoesäure liefern beide Ester das gleiche, offenbar normale Amid), eine Annahme,

[1]) H. Meyer, Monatsh. f. Chem. 25, 475, 1177 (1904); 28, 1231 (1907).

Digitized by Google

die noch gestützt wird durch die leichte Löslichkeit des Amids in verdünntem Natron, die derjenigen des Pseudoanilids der o-Benzoylbenzoesäure durchaus analog ist. Auch der Umstand, daß das Amid tiefer schmilzt als die Säure, während doch im allgemeinen Säureamide, insbesondere auch das der o-Benzoylbenzoesäure, einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Säuren zeigen, spricht für diese Annahme. In Anlehnung an die H. Meyersche Pseudoanilidformel[1]) dürfte daher dem Amid folgende Konstitutionsformel zuzusprechen sein:

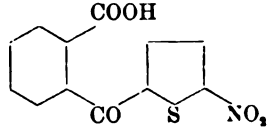
III



Es wurde auch versucht, durch Kochen von Thenoylbenzoesäure mit Essigsäureanhydrid das entsprechende Acetat herzustellen. Als dabei nach der für das Acetat der Benzoylbenzoesäure gültigen Vorschrift zur Entfernung überschüssigen Acetanhydrids mit Alkohol behandelt wurde, resultierte der *Pseudothenoylbenzoesäureester*, indem offenbar das intermediär gebildete Acetat sich mit dem Alkohol umgesetzt hatte.

Bei der Nitrierung der Thenoylbenzoesäure entsteht ein *Mononitroderivat*, für das bei der wesentlich leichteren Nitrierbarkeit des Thiophenkernes gegenüber dem Benzolkern und bei der größeren Reaktionsfähigkeit des α-gegenüber dem β-Wasserstoffatom wohl die Formel

IV

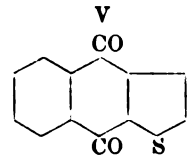


die wahrscheinlichste ist.

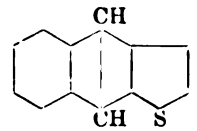
[1]) H. Meyer, Monatsh. f. Chem. 28, 1211 (1907).

Digitized by Google

Behandelt man die o-2-Thenoylbenzoesäure mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorpentoxyd oder konz. Schwefelsäure, so entsteht unter Wasseraustritt ein dem Anthrachinon analoger Körper, dem nur die Formel



zukommen kann. Die Darstellung der dem Anthracen entsprechenden hypothetischen Muttersubstanz dieses Körpers von der Formel



die von Scholl[1]) als *Thiophanthren* bezeichnet worden ist, wurde ohne Erfolg sowohl durch Wasserabspaltung aus o-Tolyl-2-thienylketon[2]) versucht, wobei z. B. mit Schwefelsäure lediglich Spaltung in Thiophen bzw. Thiophensulfosäure und o-Tolylsäure entsprechend den Versuchen von Krekeler[3]) eintrat, als auch durch Reduktion des obigen, im Anschluß an den Schollschen Nomenklaturvorschlag als *Thiophanthrenchinon* zu bezeichnenden Ketons. Im letzteren Fall trat bei der Destillation über Zinkstaub neben zähen, braunen Zersetzungsprodukten der Geruch nach Naphthalin auf, so daß dabei völlige Abspaltung des Thiophenringes eingetreten sein muß.

Bei der Behandlung der Thenoylbenzoesäure mit konz. Schwefelsäure entstand neben dem Thiophanthrenchinon in geringer Menge eine wasserlösliche Säure, offenbar eine Sulfosäure des Chinons, die beim Ver-

[1]) Scholl, diese Annalen **394**, 131 (1912).

[2]) Siehe auch die vergeblichen Versuche von Ernst, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3278 (1886).

[3]) Krekeler, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 676 (1886).

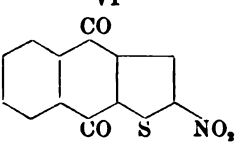
Digitized by Google

schmelzen mit Kali eine rotviolette Lösung lieferte, aus der Salzsäure einen orangeroten Körper ausschied; vielleicht lag hier ein Thiophenanaloges des Alizarins vor.

Das Thiophanthrenchinon, das wie das Anthrachinon gelbliche Krystalle bildet, verhält sich diesem auch insofern analog, als es ebenfalls leicht sublimiert und sich durch alkalische Hydrosulfitlösung zu einer allerdings nur rotgelben Küpe reduzieren läßt.

Für das bei der Nitrierung entstehende *Mononitrothiophanthrenchinon* dürfte nach dem bei der Nitrierung der Thenoylbenzoesäure Gesagten die Formel

VI



die wahrscheinlichste sein.

Experimentelles.

(Mitbearbeitet von *W. Butkiewicz.*)

o-2-Thenoylbenzoesäure (Formel I).

18 g gepulvertes Phthalsäureanhydrid werden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst bzw. suspendiert, dazu 10 g Thiophen gegeben und in die auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmte Mischung unter Rühren 27 g frisch dargestelltes, gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid (mit käuflichem von Merck erhält man wesentlich geringere Ausbeuten) in etwa anderthalb Stunden portionsweise eingetragen. Nach 2stündigem weiteren Erhitzen und Rühren wird der Schwefelkohlenstoff warm von der am Boden sitzenden dunkeln Masse abgegossen, der Rückstand mit Eiswasser und etwa 20 ccm konz. Salzsäure zersetzt, der sich dabei bildende gelbe Körper abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal mit je 375—400 ccm verdünnter Sodalösung ausgekocht. Dabei gehen Thenoylbenzoesäure und etwas unveränderte Phthal-

Digitized by Google

säure in Lösung; sie werden nach dem Filtrieren durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Sollte der Niederschlag dabei durch mitausfallenden, von Zersetzung herrührenden Schwefel schmierig sein, so läßt man ihn vor dem Filtrieren bis zum völligen Festwerden stehen. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Toluol, in dem Phthalsäure so gut wie unlöslich ist, erhält man die Thenoylbenzoesäure in Form *grünlichgelber* Krystalle. Ausbeute 5—7 g.

In dieser Form ist die Säure für weitere Umsetzungen genügend rein. Auch durch öfteres Umkrystallisieren aus Toluol verschwindet die gelbe Farbe nicht, wohl aber durch Krystallisieren aus viel Wasser, aus dem sie in *weißen* Krystallen anschießt. Sie krystallisiert im Gegensatz zur o-Benzoylbenzoesäure ohne Krystallwasser. Schmelzp. 145°, vorher Sintern.

0,1182 g gaben 0,2675 CO_2 und 0,0362 H_2O.
0,4531 g „ 0,4672 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{11}H_8O_3S$	Gef.
C	62,07	61,70
H	3,45	3,40
S	13,79	14,14

Die Thenoylbenzoesäure löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Eisessig; in der Kälte ist sie schwer, in der Wärme leicht löslich in Wasser, Benzol, Toluol und Nitrobenzol. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff löst sie sich auch in der Wärme schwer. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die bald in Braungelb übergeht; Alkalien lösen farblos. Mit Isatin und Schwefelsäure gibt die Säure keine Indopheninreaktion.

Das *Ammonsalz* erhält man durch Einleiten trocknen Ammoniaks in die ätherische Lösung der Säure als weißen Körper, der sich bei 165—166° unter Gasententwicklung zersetzt, nachdem er schon vorher unter Rotfärbung zusammengesintert ist. Die wäßrige Lösung des Ammonsalzes gibt mit Bleiacetat, Mercuronitrat und Silbernitrat weiße Niederschläge; Kupfersulfat liefert

Digitized by Google

eine hell blaugrüne, Eisenchlorid eine schwach bräunlichgelbe und Sublimat gar keine Fällung.

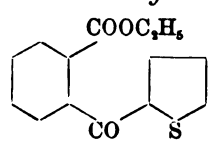
Oxydation des o-Tolyl-2-thienylketons.

Eine Lösung von 3,6 g Tolylthienylketon[1]) und 3,6 g Chromsäureanhydrid in 36 ccm Eisessig wurde unter Kühlung mit Wasser und öfterem Umschütteln 6 Tage stehen gelassen, bis die zuerst braune Lösung die grüne Farbe des Chromoxyds angenommen hatte. Dann wurde in Wasser gegeben, alkalisch gemacht, zur Trennung von unverändertem Keton ausgeäthert, vom Chromhydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein krystalliner Rückstand (0,4 g), der nach dem Umkrystallisieren aus Toluol bei 145° nach vorherigem Sintern schmolz und auch in Mischung mit *Thenoylbenzoesäure* den gleichen Schmelzpunkt zeigte.

7,849 mg gaben 7,547 $BaSO_4$.
6,611 mg „ 6,416 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_8O_3S$	Gef. I	II
S	13,79	13,21	13,33

Normaler Äthylester,



1. Eine Lösung von 10 g Säure in 110 ccm absolutem Alkohol wird unter Eiskühlung mit trocknem

[1]) Bei der Darstellung des o-Tolyl-2-thienylketons (vgl. Steinkopf und Bauermeister, diese Annalen **403**, 70 [1914]) wird übrigens das Rohketon zweckmäßig nicht, wie dort angegeben, mit Wasserdampf destilliert, da es damit nur sehr schwer flüchtig ist, sondern nach dem Behandeln mit Soda direkt ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Digitized by Google

Chlorwasserstoff gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Der nach dem Abtreiben des Alkohols verbleibende dunkle Rückstand wird nach dem Lösen in Äther mit sehr verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt. Es resultieren 9 g bräunlicher, prismatischer Krystalle; zur Reinigung werden sie in wenig trocknem Äther gelöst, die Lösung wird in der Kälte mit Tierkohle behandelt, filtriert, mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und im Vakuum langsam eingedunstet. So erhält man den Ester in Form weißer, schöner Krystalldrusen. Oder man reinigt durch Vakuumdestillation, wobei der Ester bei 220—222° (13 mm), die Hauptmenge bei 221,5—222°, als hochviskose, fast farblose Flüssigkeit übergeht, die beim Impfen mit etwas festem Ester sofort, sonst erst nach längerem Stehen zu einer weißen, krystallinen Masse erstarrt. Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern 64°.

2. Den gleichen Ester bekommt man, wenn man das aus thenoylbenzoesaurem Ammon und Silbernitrat erhältliche Silbersalz, mit etwa dem gleichen Volumen Magnesia vermischt, mit überschüssigem Jodäthyl übergießt. Dabei tritt nach einiger Zeit unter Selbsterwärmung Bildung von Jodsilber ein. Man filtriert, wäscht mit etwas Äther, dunstet das Filtrat ein und reinigt den dabei resultierenden Rückstand wie angegeben. Der Ester zeigt mit dem nach 1. dargestellten gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

0,0998 g gaben 0,2333 CO_2 und 0,0444 H_2O.

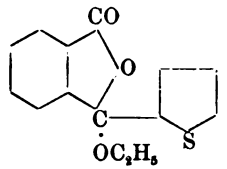
	Ber. für $C_{14}H_{12}O_3S$	Gef.
C	64,62	63,79
H	4,62	4,95

Der Ester löst sich sehr leicht in Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, auch in Alkohol ist er in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht löslich; Wasser und Ligroin lösen in der Kälte fast gar nicht, in der Wärme nur sehr wenig. Konzen-

Digitized by Google

trierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die nach einigem Stehen in Braungelb übergeht.

Pseudo-äthylester,



1. Beim Übergießen von 2 g Thenoylbenzoesäure mit 2 g Thionylchlorid tritt schon von selbst Reaktion ein. Zu ihrer Beendigung erwärmt man auf etwa 45° (Bad) bis zum Aufhören der Entwicklung von HCl und SO_2, treibt das unverbrauchte Thionylchlorid im Vakuum ab und versetzt den dunklen Rückstand mit überschüssigem, absolutem Alkohol. Nach halbstündigem Stehen wird in sehr verdünnte Sodalösung gegossen, die sich ausscheidende, bräunliche, schmierige Masse mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgedunstet. Es hinterbleibt ein brauner, krystalliner[1]) Rückstand, der wie beim normalen Ester entweder aus Äther-Petroläther, oder durch Destillation gereinigt wird. Im ersteren Falle erhält man ihn in Form weißer drusenförmiger Krystalle, im letzteren Falle als hochviskose, bei 210—112° (14 mm) siedende Flüssigkeit, die sich wie der normale Ester verhält. Schmelzpunkt 69—70° nach vorherigem Sintern; der Mischschmelzpunkt mit dem normalen Ester liegt bei etwa 45—50°.

2. Den Pseudoester erhält man auch, wenn man eine Suspension von 2 g Thenoylbenzoesäure in 40 ccm Benzol mit 2 g Phosphorpentachlorid versetzt. Schon in der Kälte tritt rasch Reaktion ein unter Lösung der Säure

[1]) Falls sich der Rückstand als schmierige Masse abscheidet, so kann man ein Erstarren durch Übergießen mit sehr wenig Alkohol, Abkühlen mit einer Kältemischung und Kratzen mit einem Glasstabe bewerkstelligen.

Digitized by Google

und Grünblaufärbung. Man erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung, versetzt nach dem Erkalten mit überschüssigem Alkohol, wäscht nach halbstündigem Stehen mit sehr verdünnter Sodalösung und Wasser und behandelt mit Natriumsulfat und Tierkohle. Nach dem Filtrieren und Abtreiben des Benzols im Vakuum hinterbleiben braune, schmierige Krystalle, die man nach dem Trocknen auf Ton wie angegeben aus Äther-Petroläther krystallisiert. Die dabei resultierenden Krystalle zeigen gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie die nach 1. erhaltenen.

3. 1,5 g Thenoylbenzoesäure werden mit 4 g Acetanhydrid $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Dann wird mit Alkohol versetzt und der dabei entstehende Essigester auf dem Wasserbade bzw. an der Luft abgedunstet. Es hinterbleiben bräunliche Krystalle, die sich nach dem Reinigen durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit den nach 1. und 2. erhaltenen erweisen.

0,1485 g gaben 0,3522 CO_2 und 0,0634 H_2O.
0,1300 g „ 0,3052 CO_2 „ 0,0538 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_3S$	Gef.	
C	64,62	64,68	64,03
H	4,62	4,74	4,60

Der Pseudoester zeigt fast genau die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie der normale, insbesondere löst er sich auch in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in Braungelb umschlägt.

Pseudoamid (Formel III?).

0,3 g des Pseudoesters werden in 5 ccm konz. alkoholischem Ammoniak gelöst und 2 Tage verschlossen stehen gelassen. Der Alkohol wird im Vakuum abgedunstet und der Rückstand aus viel heißem Benzol, in dem er sich mit gelber Farbe löst, umkrystallisiert, wobei er als weißer, mikrokrystalliner Körper ausfällt. Schmelzp. 137—138° nach vorherigem Erweichen.

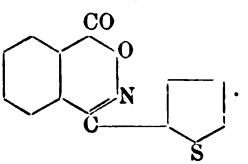
Digitized by Google

0,1571 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_9O_2NS$	Gef.
N	6,06	6,94

Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther und Chloroform, schwer in kaltem und ziemlich in heißem Wasser und Benzol, und gar nicht in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe. Die farblose benzolische Lösung wird beim Erhitzen deutlich gelb; die Farbe verschwindet beim Erkalten nur sehr langsam. In verdünntem Natron löst er sich leicht; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt zuerst ein fester Körper aus, der sich schnell wieder löst; nach einigem Stehen scheidet sich dann unverändertes Amid aus.

Oximanhydrid,



2 g Thenoylbenzoesäure und 0,6 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in 6 ccm Kali 1:1 und 14 ccm Wasser gelöst. Nach 24stündigem Stehen wird unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei fällt eine gelbe, plastisch weiche Masse aus, die nach eintägigem Stehen in der Mutterlauge völlig fest wird. Nach dem Pulvern und Trocknen auf Ton wird sie aus wenig Wasser krystallisiert. Glänzende, schwach bräunliche Nadeln, die bei 135—136° nach vorherigem Sintern schmelzen. Ausbeute an reinem Produkt 0,4 g.

0,0913 g gaben 0,2097 CO_2 und 0,0319 H_2O.
0,1300 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_7O_2NS$	Gef.
C	62,88	62,64
H	3.06	3,88
N	6,11	5,72

Digitized by Google

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, ziemlich in Benzol und wenig in Äther; in Alkohol löst sie sich in der Kälte nicht sehr, in der Wärme sehr leicht, in Wasser und Ligroin auch in der Wärme nicht bzw. nur in Spuren. In verdünntem Natron löst sie sich in der Kälte nicht, in der Wärme erst nach längerem Kochen; beim Erkalten fällt dann nichts mehr aus. Verdünnte Sodalösung löst auch beim Kochen nicht.

Mononitro-o-2-thenoylbenzoesäure (Formel IV?).

0,5 g Thenoylbenzoesäure werden nach und nach in 5 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen. Unter schwacher Erwärmung tritt Lösung ein. Nach viertelstündigem Stehen wird in etwa 30 ccm Wasser gegossen, der entstehende, hellgelbe Niederschlag abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Toluol krystallisiert. Gelblichweiße Kryställchen, die nach starkem Zusammensintern bei 199—200° schmelzen.

0,1327 g gaben 6,0 ccm Stickgas bei 23° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_7O_5NS$	Gef.
N	5,05	5,22

Der Körper löst sich leicht in Äther und Alkohol, sehr wenig in kaltem, besser in heißem Toluol und gar nicht in Wasser. In verdünntem Natron löst er sich mit rotbrauner Farbe.

Thiophanthrenchinon (Formel V).

1. Ein Gemisch von 2 g gepulverter Thenoylbenzoesäure und 3 g Phosphorpentoxyd wird im Ölbade $^1/_2$ Stunde auf 150° erhitzt. Das zusammenbackende, schwarze Reaktionsprodukt wird gepulvert und mit viel heißem Benzol mehrmals extrahiert. Nach dem Abtreiben des Benzols auf dem Wasserbade hinterbleibt eine bräunliche Kruste (0,8 g), die aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert gelbe, feine Nädelchen ergibt. Sie schmel-

Digitized by Google

zen bei 227—228° nach vorherigem Sintern. Die Ausbeute ließ sich durch Variieren der Versuchsbedingungen nicht erhöhen.

2. Eine Lösung von 1,5 g Thenoylbenzoesäure in 15 ccm konz. Schwefelsäure wird 15 Minuten auf 105° (Badtemperatur) erhitzt, rasch abgekühlt und in etwa 80 ccm Eiswasser gegossen. Der ausfallende, rostbraune Körper wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig mit Tierkohle so oft umkrystallisiert, bis sein Schmelzpunkt ebenfalls 227—228° beträgt. Ausbeute aus 6 g Säure = 0,5 g.

0,1120 g gaben 0,2752 CO_2 und 0,0280 H_2O.
0,0664 g „ 0,0724 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_6O_2S$	Gef.
C	67,28	67,01
H	2,80	2,78
S	14,95	14,95

Das *Thiophanthrenchinon* löst sich leicht in Chloroform, wenig in Äther und kaltem Aceton, Benzol und Eisessig, in denen es sich in der Wärme mehr oder weniger leicht löst; in Alkohol löst es sich in der Kälte kaum, in der Wärme ziemlich und in Wasser ist es auch in der Wärme kaum löslich. Es sublimiert leicht in Form hellgelber Nädelchen. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung liefert es eine braungelbe Küpe.

Mononitrothiophanthrenchinon (Formel VI?).

0,25 g Thiophanthrenchinon werden mit 3 ccm rauchender Salpetersäure in derselben Weise, wie bei der Thenoylbenzoesäure angegeben, nitriert. Das erhaltene Rohprodukt (0,25 g) wird aus Eisessig krystallisiert. Gelbe Kryställchen, die nach vorherigem Sintern und Erweichen bei 240—241° schmelzen.

0,0952 g gaben 4,4 ccm Stickgas bei 24,5° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_5O_4NS$	Gef.
N	5,41	5,31

Digitized by Google

Die Substanz löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Eisessig und Benzol; Alkohol löst in der Kälte sehr schwer, in der Wärme nur wenig: Wasser löst gar nicht. Bei Berührung mit kalter, alkalischer Hydrosulfitlösung färbt sich der Körper grün, um sich dann schon in der Kälte mit braungelber Farbe zu lösen.

(Geschlossen den 29. November 1914.)

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Thermochemische Untersuchungen;

von *W. A. Roth* und *K. v. Auwers.*

(Eingelaufen am 22. September 1914.)

Die von uns vor einigen Jahren begonnenen gemeinsamen Untersuchungen über die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen verfolgen das Ziel, möglichst genau den Einfluß feinerer Konstitutionsunterschiede auf die Verbrennungswärmen zu ermitteln und auf diesem Wege festzustellen, wieweit sich die Thermochemie als Hilfsmittel für die Lösung von strukturchemischen Problemen verwenden läßt. Daß gesetzmäßige Beziehungen gedachter Art vorhanden sind, haben bereits Stohmann und andere Forscher für gewisse Körpergruppen nachgewiesen, und wir selber konnten bereits das Material nach verschiedenen Richtungen ergänzen[1]). Je weiter aber unsere Arbeiten fortschritten, um so mehr erkannten wir die ungewöhnlichen Schwierigkeiten, die sich der Gewinnung völlig sicherer thermochemischer Daten gerade bei den von uns vorzugsweise untersuchten ungesättigten Verbindungen aller Art entgegenstellen. Zum Teil sind diese Schwierigkeiten technischer Natur, da es oft schwer ist, bei leicht flüchtigen Substanzen mit Sicherheit vollständige Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe zu erzielen, ein Punkt, auf den wir schon in unserer letzten Arbeit eingegangen sind. Andere Schwierigkeiten bietet in vielen Fällen die Reindarstellung der Präparate, denn es ist ja zur Genüge bekannt, wie es in dieser Hinsicht namentlich bei den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen steht, von denen nicht wenige bis zum heutigen

[1]) Diese Annalen **373**, 239 (1910); Auwers, Roth und Eisenlohr; diese Annalen **373**, 267 (1910); **385**, 102 (1911); Roth, Ztschr. f. Elektr. **17**, 789 (1911); auch **16**, 654 (1910).

Digitized by Google

Tage trotz aller Verfeinerung der Methoden nicht in zuverlässig einheitlicher Beschaffenheit gewonnen werden konnten. Drittens sind, wiederum besonders bei den Terpenen, Camphern und verwandten Substanzen, die Unterschiede in der Konstitution der Isomeren so zahlreich und mannigfaltig, daß sich ohne ausgedehnte systematische Forschungen vorläufig nicht entscheiden läßt, welche der in Betracht kommenden Faktoren in erster Linie von bestimmendem Einfluß auf die Verbrennungswärme sind. Nimmt man endlich noch hinzu, daß die thermochemischen Daten verschiedener Forscher aus Gründen, die wir gleichfalls schon früher besprochen haben, häufig nicht ohne weiteres vergleichbar sind und auch hierdurch Widersprüche und Schwierigkeiten entstehen, so versteht man, daß sichere Fortschritte auf diesem Gebiet nur sehr allmählich zu erzielen sein werden.

Da eine *zuverlässige Methodik der Verbrennungen*, die auch bei schwer zu behandelnden Substanzen nicht im Stich läßt, die Vorbedingung für ein erfolgreiches Weiterarbeiten war, hat sich der Eine von uns (Roth) in Gemeinschaft mit Herrn Wallasch seit längerer Zeit bemüht, die Technik für die Verbrennung von Substanzen der verschiedensten Flüchtigkeitsgrade weiter zu vervollkommnen. Wenn es auch nicht gelungen ist, eine in allen, auch den schwierigsten, Fällen *nie* versagende Methode auszuarbeiten, so sind doch solche Verbesserungen erreicht worden, daß das in der Mitteilung II beschriebene Verfahren unter Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln allen billigen Anforderungen entspricht und nur selten versagt.

Erst nach Lösung dieser technischen Aufgabe konnten wir unsere abgebrochenen Untersuchungen wieder aufnehmen und haben einerseits eine Reihe unserer früheren Beobachtungen nachgeprüft, andererseits den weiteren Ausbau unserer Arbeiten begonnen. Durch unsere bald darauf eingetretene räumliche Trennung ist jedoch eine neue Stockung hervorgerufen worden, so daß die meisten

Digitized by Google

Versuchsreihen noch unvollendet daliegen. Wir bedauern dies um so mehr, als neuerdings von anderer Seite[1]) über eine Reihe von Verbindungen, die auch von uns untersucht wurden, thermochemische Daten veröffentlicht worden sind, und wir diesen gern unser Material an die Seite stellen würden. Da jedoch einige Punkte in unseren Beobachtungen noch nicht genügend geklärt sind, und wir hoffen, in absehbarer Zeit die übriggebliebenen Zweifel beseitigen zu können, sehen wir vorläufig von einer Veröffentlichung dieses Materials ab und beschränken uns zunächst auf die Mitteilung einer thermochemischen Untersuchung über die *stufenweise Hydrierung ringförmiger Gebilde*, insbesondere aromatischer Kohlenwasserstoffe (Mitteilung III). Allerdings bestehen auch hier noch Lücken und Unsicherheiten, aber es lassen sich doch aus den bisher festgestellten Tatsachen bereits genügend sichere Schlüsse ziehen, die von allgemeinerem Interesse sind. Wir veröffentlichen diese Beobachtungen auch deswegen schon jetzt, weil die gemeinsame Fortführung dieser Arbeit uns fürs erste kaum möglich sein dürfte.

Endlich schien es uns angebracht, namentlich im Hinblick auf neuere Arbeiten, noch einmal auf die *Grundlagen unserer* Messungen und das *Verhältnis unserer thermochemischen Daten zu denen anderer Forscher* und dieser untereinander einzugehen. Diesem Zweck soll die erste der folgenden Mitteilungen dienen.

---

[1]) S. besonders Zubow, J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 240 (1913); **Zentralblatt 1913, I**, 2026.

Digitized by Google

I. Zur Arbeit mit der Verbrennungsbombe;

(Arbeitsweise, Bestimmung des Wasserwertes, Vorausberechnung von Verbrennungswärmen.)

von *W. A. Roth.*

Im Jahre 1910 veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift, anläßlich unserer ersten thermochemischen Untersuchungen, eine Arbeit ähnlichen Inhalts.[1]) Seitdem sind leider in Deutschland außer den sehr genauen Untersuchungen von F. Wrede[2]) und den systematischen Arbeiten im Greifswalder Institut[3]) nur sehr wenige rein wissenschaftliche Untersuchungen mit der Verbrennungsbombe ausgeführt worden. Die früher erwähnte Scheu der organisch arbeitenden Kollegen vor dem schönen Präzisionsinstrument scheint also fortzubestehen. Eine Publikation über die Methodik der Verbrennung und namentlich der Eichung könnte daher auf den ersten Blick zwecklos erscheinen. Da aber in anderen Ländern, Amerika, Frankreich und Rußland, viel mit der Verbrennungsbombe gearbeitet wird und manche Verbesserungsvorschläge hinsichtlich der Methodik gemacht worden sind, halte ich es nicht für überflüssig, auch manche meiner Erfahrungen theoretischer und praktischer Art zu veröffentlichen, in der Hoffnung, daß die schöne und aussichtsreiche Methode doch auch bei uns wieder mehr in Aufnahme kommt, nicht nur für technische und physiologische Untersuchungen, wo sie ja ständig in Gebrauch ist, und zur Bestimmung anorganischer Reaktionswärmen, für die sie in der letzten Zeit mehrfach benutzt worden

[1]) Diese Annalen **373**, 249 (1910).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 81 (1910).

[3]) Diese Annalen **373**, 239, 267 (1910); **385**, 102 (1911). Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 654 (1910); **17**, 789 (1911). Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 260, 309, 896 (1913).

Digitized by Google

ist[1]), sondern auch für den Zweck, zu dem sie konstruiert wurde, zur thermochemischen Aufklärung der Konstitution organischer Verbindungen. Dafür ist und bleibt die Verbrennungsbombe das einzige *Universal*instrument, wenn auch vielleicht mehr organische Reaktionen, als man früher dachte, direkt calorimetrisch verfolgt werden können.

Ehe ich auf das Wichtigste, die Bestimmung des Wasserwertes, des „Kapazitätsfaktors", eingehe, sei eine kurze Bemerkung über die Korrektur des Wärmeaustausches mit der Umgebung, die ja wie der Wasserwert bei jeder Bestimmung mitspielt, vorausgeschickt. Auf welche Weise man die Korrektur berechnet, ob nach Regnault-Pfaundler, wie es meist geschieht, oder nach der von mir angegebenen Methode, mit dem Rechenschieber zu integrieren, macht nichts aus, wie verschiedene Vergleiche an vollständig wiedergegebenen Versuchsreihen von Stohmann, Atwater-Snell und anderen zeigten. Die Differenzen betrugen nur 2—3 Zehntausendstel Grad. Mir scheint meine Methode, gegen die übrigens auch keine Einwände erhoben worden sind, für jeden, der mit dem Rechenschieber umzugehen weiß, bequemer zu sein. Wesentlich bequemer, aber nicht so genau und streng ist folgendes Verfahren: Man extrapoliert vom Ende der Vorperiode aus die Temperatur mit dem Gang der Vorperiode und vom Beginn der Nachperiode aus mit dem Gang der Nachperiode, wie es bei weniger genauen, schnell verlaufenden calorimetrischen Versuchen üblich ist; aber man berücksichtigt, daß sich die Temperatur die meiste Zeit etwa auf der Höhe der Nachperiode hält, setzt also den Gang der Nachperiode, der natürlich sehr genau bestimmt sein muß, öfter in Rechnung.

In dem folgenden Zahlenbeispiel dauert die Hauptperiode 9 Intervalle, aber von der vierten Ablesung an,

---

[1]) v. Wartenberg, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 866 (1909). Ruff und Gersten, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 394, 400 (1913) usw.

Digitized by Google

also 5 Intervalle hindurch, ändert sich die Temperatur nur noch um einige Hundertstel Grad, so daß ohne merklichen Fehler der Gang der Nachperiode eingesetzt werden kann. Bis zu dieser Ablesung sind 4 Intervalle verstrichen. Man korrigiert für die Hälfte der Zeit mit dem Gang der Vorperiode, für alle übrigen Intervalle mit dem Gang der Nachperiode.

Vorperiode	Gang	Hauptperiode	Nachperiode	Gang
2,1390°		2,26°	4,1415°	
2,1400	+ 0,00081°	3,82	4,1400	− 0,00139°
2,1405		3,981	4,1390	
2,1415		4,076	4,1375	
2,1425		4,1180	4 1360	
2,1430		4,1330	4,1345	
Zündung		4,1385		
		4,1420		

Während der Zeit der Wärmeaufnahme ist also die Korrektur $-2 \cdot 0{,}00081^\circ = -0{,}0016^\circ$, während der längeren Zeit der Wärmeabgabe nach außen $+(2+5) \cdot 0{,}00139^\circ = +0{,}0097^\circ$. Die Gesamtkorrektur, die Differenz jener beiden Größen, ist also $+0{,}0080^\circ$ und die korrigierte Temperaturerhöhung $4{,}1415^\circ - 2{,}1430^\circ + 0{,}0080^\circ = 2{,}0065^\circ$. Die strenge Rechnung, die Integration mit dem Rechenschieber, ergibt $2{,}0070^\circ$. Beide Größen sind innerhalb der Ablesefehler identisch.

Die Fehler und die Mühe, die aus der Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung resultieren, werden wohl vielfach übertrieben dargestellt. Selbstverständlich ist es sehr bequem, wenn man diese Korrektur durch geeignete Erwärmung der Calorimeterhüllen, mögen diese nun aus einem Wassermantel und Luftschichten oder nur aus zwei Luftmänteln bestehen, ganz umgehen kann. Aber bei unseren vielen Versuchen wüßte ich nur ganz wenige, die durch die Unsicherheit jener Korrektur verloren gegangen wären; man hat sogar in der Veränderung des Ganges pro Grad Temperaturerhöhung, also der „spezifischen Gangänderung", eine vorzügliche Kontrolle des Versuches. Denn da man sein

Digitized by Google

Calorimeter stets in derselben Weise zusammenbaut und beschickt, d. h. gegen die Umgebung abdeckt, darf die spezifische Gangänderung nur innerhalb sehr kleiner Grenzen schwanken. Diese Grenzen sind bei unseren Versuchen 0,0009 bis 0,0012° pro Grad Erhöhung.[1]) Zur Bestimmung des Ganges in der Vor- und Nachperiode sei bemerkt, daß man *alle* Ablesungen in gleichmäßiger Weise ausnutzen soll. Man darf nicht die Mittel aus den einzelnen Gangwerten pro Ableseintervall nehmen, weil dann nur die erste und letzte Ablesung berücksichtigt würden. Vielmehr muß man vorgehen, wie jeder Physiker bei der Berechnung mit *gleich* großen Intervallen arbeitet (vgl. z. B. in Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik). Das ist bei der beschränkten Zahl von Ablesungen und den immer kleinen Differenzen keine Schwierigkeit. Die gesamte Korrektur mit allem Drum und Dran ist, wenn man einen Rechenschieber verwendet, in 3—4 Minuten erledigt.

Will man unter Vermeidung jeder Korrektur arbeiten, „adiabatisch", so dürften die einfacheren Versuchsanordnungen von Benedict und Higgins (Wassermantel) und von Fries (Luftmantel)[2]) vor der von Richards und seinen Mitarbeitern[3]) den Vorzug verdienen.[4]) Richards benutzt die große Neutralisationswärme von Natronlauge und Schwefelsäure zur Erwärmung des Wassers um und über dem Calorimeter und verwendet ein kompliziertes Außenbad mit Rührern, während die anderen Forscher elektrisch heizen, wobei die zugeführte Wärmemenge ebenso leicht zu dosieren ist, als wenn man bei der Richardsschen Anordnung die Säure aus speziellen, in

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 900 (1913) und zahlreiche neuere Versuche.

[2]) Journ. Am. chem. Soc. **32**, 461 (1910); **34**, 643 (1912).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 532 (1907).

[4]) Im letzten Hefte des Journ. Am. chem. Soc. empfiehlt J. A. Riche (**35**, 1747; 1913) die Verwendung von großen (etwa 3 Liter fassenden) Weinholdgefäßen als denkbar bequem.

Digitized by Google

Celsiusgrade geteilten Büretten zufließen läßt. Benedict und Higgins erwärmen den Berthelotschen Wasserkessel und berechnen die zuzuführende Energiemenge vor dem Versuch, Fries bringt die Heizdrähte in dem Luftmantel an und setzt das eigentliche Calorimetergefäß in einen allseitig geschlossenen Kupfermantel, der in sehr hübscher Weise als Luftthermometer dient, nach dessen Angaben die zugeführte elektrische Energiemenge dosiert wird.

Viel wichtiger als das eventuelle Umgehen oder die Ausführung der Temperaturkorrektur, von *prinzipieller* Bedeutung für alle thermochemischen Messungen ist die *Bestimmung des Wasserwertes.* Es ist aufrichtig zu beklagen, daß in diesem Punkt noch keine Einigkeit und Gleichmäßigkeit unter den thermochemischen Forschern erzielt worden ist. Jeder, der für seine Diskussionen die Angaben verschiedener Forscher benutzen will, stößt auf die größten Schwierigkeiten; jeder Forscher, der die Basis, auf der er arbeitet, nicht deutlich angibt, entwertet seine Zahlen, mögen sie noch so genau gemessen sein.

Durch das Zusammenarbeiten der Physikalischen Reichsanstalt und von Emil Fischer und F. Wrede[1]) sind wir jetzt im Besitz von vorzüglichen Eichsubstanzen (*Benzoesäure* und *Rohrzucker*) und von vorzüglichen Eichwerten. Aber noch immer werden, namentlich im Ausland, Arbeiten publiziert, die entweder gar keine Angaben darüber enthalten, auf welche Grundlagen sich die gefundenen Verbrennungswärmen beziehen, oder wo die Messungen des Wasserwertes an minder zuverlässige Messungen, oft mit weit weniger geeigneten Eichsubstanzen, angeschlossen sind oder, wie es scheint, der Wasserwert additiv, als Summe der Produkte von Gewicht und spezifischer Wärme, also ungenau, berechnet ist.

Amerika ist da allen anderen Ländern entschieden

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 69, 218 (1909).

Digitized by Google

voraus; denn das Bureau of Standards stellt in vorbildlicher Weise gereinigtes Eichmaterial (Benzoesäure und Rohrzucker) zum Vertrieb her und gibt die genauen Verbrennungswärmen der Präparate an.[1])

Dort ist man sogar so konsequent, daß man die thermische Eichsubstanz Benzoesäure zugleich als Ursubstanz für die Titerstellung von Laugen empfiehlt und auch benutzt.[2]) In Deutschland fehlt leider eine entsprechende Zentralanstalt, wie etwa die geplante Chemische Reichsanstalt sein sollte. — Ich kann die resublimierte Benzoesäure aus eigener Erfahrung als vorzügliche Ursubstanz für Laugen empfehlen.

Nach Versuchsreihen des amerikanischen Bureau of Standards, die aber noch nicht abgeschlossen und veröffentlicht sind, wären die Werte der Physikalischen Reichsanstalt und von Fischer und Wrede nicht ganz genau. Der Betrag der Unsicherheit geht aus den Andeutungen von Jesse[3]) nicht recht deutlich hervor. Das amerikanische Institut findet fast das gleiche Verhältnis zwischen den spezifischen Verbrennungswärmen der beiden Eichsubstanzen wie die deutschen Forscher (1,6016), aber eine um etwa $^1/_4$ Proz. andere Kalorienzahl. Möglicherweise liegt der Grund für die Abweichung darin, daß verschiedene Werte für das mechanische Wärmeäquivalent benutzt worden sind. Tatsächlich scheint ja die von dem Deutschen Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen vorgeschlagene und in Deutschland wohl allgemein benutzte Zahl 4,189 um gut $^1/_2$ Promille zu hoch

[1]) In der neuesten amerikanischen Literatur fand ich folgende beiden Zahlen, wo aber unentschieden bleiben muß, ob es generelle Werte sind oder solche, die sich nur auf die in Frage kommenden Präparate beziehen: für 1 g Benzoesäure 6320 g-kal., für 1 g Rohrzucker 3945 ± 3 g-kal. Die deutschen Eichzahlen sind 6325,4 und 3952,0 g-kal., also 0,9 und 1,8 Promille höher. Nach den Andeutungen von Jesse (s. u.) wäre der Unterschied etwas größer.

[2]) Journ. Am. chem. Soc. **34**, 1027 (1912); **35**, 1309 (1913).

[3]) Journ. Am. chem. Soc. **34**, 1337 (1912) und Journ. Ind. and Eng. Chem. **4**, 748 (1912).

Digitized by Google

zu sein.[1]) Aber sei dem, wie es will: es kann nicht genügend betont werden, daß in jeder thermischen Präzisionsarbeit ein Hinweis enthalten sein müßte, der mindestens eine sichere Umrechnung auf die beste zurzeit vorhandene Basis (Benzoesäure und Rohrzucker nach Fischer-Wrede) erlaubt. Bei weniger leicht zugänglichen, namentlich russischen Arbeiten, ist es im höchsten Maße erwünscht, daß in die Referate unserer Fachblätter, namentlich des besten, des Chemischen Zentralblattes, alle Angaben über die Eichung kurz aufgenommen würden, um in bezug auf die Basis der Messungen einen sicheren Anhalt zu haben.

Die Benzoesäure ist so leicht rein herzustellen und zu verbrennen, daß sich jeder mit der Verbrennungsbombe arbeitende Forscher der kleinen Mühe unterziehen sollte, diese in Deutschland und Amerika ganz allgemein angenommene Ursubstanz mehrere Male genau zu verbrennen und die Werte einzeln aufzuführen. Mag er aus irgend einem Grunde die Basis nicht adoptieren, so gibt er doch denen, die seine Zahlen benutzen wollen, die Möglichkeit, seine Werte auf eine sichere Basis umzurechnen und somit wissenschaftlich nutzbar zu machen. Da es sich bei Vergleichen von Verbrennungswärmen leider meist um kleine Differenzen großer Zahlen handelt, ist ohne sichere Basis Fehlschlüssen Tür und Tor geöffnet. Es ist also eine Forderung der *wissenschaftlichen Ökonomie*, jene kleine Mühe nicht zu scheuen.

Noch eine Bemerkung dürfte nicht überflüssig sein. Wechselt man das Thermometer, so muß nochmals ge-

---

[1]) v. Steinwehr gibt in dem Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie III, 1, S. 691 für Benzoesäure in Luft gewogen 6333 g-kal. pro Gramm und für Rohrzucker 3957 g-kal. pro Gramm an. Sein Umrechnungsfaktor ist 4,184, also 1,2 Promille kleiner als der gebräuchliche. Solange nicht eine neue allgemeine Abmachung vorliegt, möchte ich den Faktor 4,189 nicht verlassen. Es ist wünschenswert, wenn man nach Kalorien rechnet, nicht nach Joules, den benutzten Faktor jedesmal *deutlich* anzugeben.

Digitized by Google

eicht werden, falls man nicht *sämtliche* Konstanten des neuen Instrumentes genau kennt. Es genügt meist nicht, den Wasserwert des in das Calorimeter eintauchenden Stückes, soweit er sich gegen früher verändert hat, in Rechnung zu setzen; das macht fast immer gegenüber den großen Massen des Wassers und der Bombe verschwindend wenig aus. Viel wichtiger ist es, zu wissen, ob der *Gradwert* der beiden Thermometer derselbe ist. Nicht selten weicht der Gradwert bei Zimmertemperatur um mehrere Promille von 1 ab, bei Beckmannthermometern, die bei 0° richtig zu zeigen pflegen, ist das sogar fast ausnahmslos der Fall. Einige Verbrennungen der beiden Eichsubstanzen genügen, um jede Unsicherheit zu eliminieren. Denn die Eichung gibt den *Wasserwert pro Grad* an. So war der Wasserwert meiner Apparatur mit meinem gewöhnlich benutzten Beckmannthermometer eine Zeitlang 2832.5; als ich zur Probe mit einem anderen, ganz ähnlichen Beckmannthermometer arbeitete, aber 2836,9, weil der Gradwert um 2—3 Promille anders war. Mir ist ein Fall bekannt, wo ein Forscher die Eichung mit Naphthalin sehr sorgfältig ausgeführt hat (allerdings einen um etwa 3 Promille höheren Wert für die Verbrennungswärme der Eichsubstanz benutzt hat, als nach den neueren Messungen wahrscheinlich ist.[1])) Er hat anfangs auch recht guten Anschluß an Werte anderer Forscher, wie Stohmann, gibt aber später für Styrol und dessen Derivate Zahlen an, die außerordentlich hoch sind und mit den Angaben anderer Forscher und den Werten für ähnliche Verbindungen gar nicht zusammengehen.[2]) Der Autor gibt an, daß bei Änderung des

[1]) Lemoult, Ann. chim. phys. [8] **10**, 399 (1907), Eichung usw. und Compt. rend. **152**, 1402 (1911), Styrolderivate. Vgl. hierzu unsere Arbeit, diese Annalen **385**, 102 (1911).

[2]) In allerletzter Zeit finden auch Moureu und André, Ann. de chim. [9] **1**, 115 (1913), einen Wert für das Styrol, der für unsere Zahl und gegen Lemoult spricht: Nach Stohmann, Kleber, Langbein ist die molekulare Verbrennungswärme des

Digitized by Google

Thermometers nur dessen anderer Wasserwert in Rechnung zu ziehen sei. Es wäre immerhin möglich, daß die ersten und die späteren Messungen mit verschiedenen Meßinstrumenten ausgeführt worden sind, ohne Neueichung. Sonst sind die Differenzen, da die Einzelwerte sehr gut stimmen, also sicher sorgfältig gearbeitet worden ist, gar nicht zu erklären.[1])

Zu der Eichsubstanz *Benzoesäure* ist folgendes zu bemerken. Auf Abwesenheit von Chlor ist vor der Reinigung stets zu prüfen. Die Säure ist nach den oben erwähnten, sehr genauen Versuchen des amerikanischen Bureau of Standards ein wenig hygroskopisch, ist also am besten in frisch geschmolzenem Zustande zu verbrennen (oder mit Hilfe einer scharf getrockneten, warmen Presse in Pastillenform zu bringen). Schmilzt man im Verbrennungsschälchen, namentlich mit eingetauchtem Baumwollfaden, so muß man unbedingt die auskrystallisierenden Nädelchen vor der Wägung durch Abklopfen entfernen, da sonst beim Einlassen des Sauerstoffs und beim Zünden Verluste entstehen und zu große Wasserwerte gefunden werden.

Chlorfreie Benzoesäure ist meist sehr leicht zu reinigen[2]), und bei der vielgerühmten Benzoesäure ex urina muß man unter Umständen vorsichtig sein. Mir wurde von einer großen chemischen Fabrik ein solches

---

Styrols bei konstantem Druck 1046,4 Kal., nach Auwers, Roth und Eisenlohr 1047,3 Kal., nach Moureu und André 1046,6 Kal., nach Lemoult hingegen 1059,8 Kal.

[1]) Vgl. Anmerkung 1 S. 119.

[2]) Sehr bequem und wirksam ist eine elektrische Resublimation in einem gut schließenden, mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsiccator. Die Zuführung des Stroms geschieht durch den zum Evakuieren dienenden Tubulus, die Enden der (nicht isolierten) Drähte werden durch Glascapillaren geschützt, der Hauptteil des Drahtes um eine Glasplatte gewickelt und durch ein Glimmerblatt abgedeckt. Die Benzoesäure bringt man direkt auf das Glimmerblatt oder in eine kleine Krystallisierschale, die man auf das Glimmerblatt stellt.

Digitized by Google

Präparat geliefert, das trotz mehrfachem Umkrystallisieren und Destillieren gelblich gefärbt blieb, einen schwachen Geruch, ähnlich wie Benzaldehyd, hatte und unscharf schmolz. Verbrennungen von Naphthalin und Rohrzucker hatten einen Wasserwert von 2826,6 ± 0,7 gegeben (mittlere Abweichung vom Mittel 0,5 Promille); jene Benzoesäure gab den Wert 2820,1 ± 0,6 (mittlere Abweichung vom Mittel 0,4 Promille); die beiden Zahlen unterscheiden sich um 2,3 Promille, also um erheblich mehr als die Unsicherheit der Messungen beträgt. Behandeln der Säure mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung ließ die Resultate sich deutlich nähern, aber nicht identisch werden. Die Säure reduzierte in sodaalkalischer Lösung ganz erhebliche Mengen von Kaliumpermanganat; nachdem dann der ganze Rest mit Permanganat behandelt und mit Salzsäure und einer Spur Oxalsäure regeneriert worden war, gab die Benzoesäure die gleichen Werte wie Rohrzucker und eine andere zweifellos reine Kahlbaumsche Benzoesäure.

Die Apparatur ist gegen früher etwas verändert worden, was im Laufe der Untersuchungen öfter geschehen mußte, da einzelne Teile der Bombe ersatzbedürftig geworden waren. Der Wasserwert beträgt seit mehreren Jahren etwa 2830, nicht mehr wie früher 2623, weil die Wassermenge im Interesse der Genauigkeit von 2200 g auf 2400 g erhöht wurde. Kleinere Temperaturschwankungen ändern bei Benutzung eines Beckmannthermometers den Wasserwert nicht. Nur als in einem abnorm heißen Sommer die Zimmertemperatur über 25° stieg, wurde der Wasserwert deutlich höher weil die Kompensation der Änderungen von Gradwert und spezifischer Wärme nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen vollständig war.[1])

[1]) Möglicherweise hat bei den hohen Temperaturen auch eine geringfügige Verdunstung von Calorimeterwasser mitgespielt, die die Temperaturerhöhung um einige Tausendstel Grad erniedrigte und somit zu hohe Wasserwerte finden ließ. Da immer in der

Digitized by Google

Die zweite, von Fischer und Wrede vorgeschlagene Eichsubstanz, der *Rohrzucker*, hat gewisse Unbequemlichkeiten, die der Benzoesäure fehlen. Wegen seiner großen Löslichkeit ist er nicht bequem zu reinigen, wegen seiner großen Härte schlecht in Pastillenform zu bringen. Das Reinigen kann man vollkommen umgehen, wenn man aus indischer Saccharose hergestellte Präparate von Kahlbaum oder Merck verwendet, die einige Wochen in Pulverform über Phosphorpentoxyd an einem warmen Ort getrocknet worden sind. Da auch die *Pastillen* von Zucker beim Einlassen von Sauerstoff leicht ein wenig stäuben[1]) und mitunter Fehlzündungen vorkommen, fand ich es zuletzt bequemer, Zucker*pulver* zu verwenden und das Verbrennungsschälchen mit einem Blättchen von Kollodium abzudecken, das mit ein wenig Feuchtigkeit oder Paraffinum liquidum auf den Rand des Schälchens geklebt war. In letzterem Fall sind allerdings viele Wägungen nötig und es müssen die Verbrennungswärmen von mehreren Hilfssubstanzen genau bekannt sein; aber Paraffinum liq. und Kollodium sind so vielseitig verwendbare Hilfssubstanzen, daß es sich empfiehlt, je eine Probe von genau bekannter Verbrennungswärme vorrätig zu halten. Auf die Eichungen kann gar nicht genug Sorgfalt verwendet werden, so daß man die Mühe einiger genauer Wägungen nicht scheuen darf, wenn die Grundzahl dadurch an Sicherheit gewinnt!

Allgemein sei zum Schluß bemerkt, daß in einer Reihe von Eichungen die *hohen* Einzelzahlen verdächtig sind, da jeder Verlust in der Bombe, jede Spur Feuchtigkeit oder Asche und jede Verdunstung von Wasser den Wasserwert *zu hoch* finden läßt.

---

gleichen Weise gearbeitet wurde und die Temperaturerhöhungen sehr wenig verschieden waren, sind nennenswerte Fehler dadurch, daß man mit einem höheren Wasserwert rechnete, nicht entstanden; ganz gleich, was die Ursache der Störungen war.

[1]) Im Bombenwasser waren kleine Mengen Zucker nachzuweisen; der Wasserwert fiel zu hoch aus.

Digitized by Google

Nach der gleichen Richtung gehen die Fehler bei der additiven Berechnung des Wasserwertes, wie sie immer noch hier und da ausgeführt wird. Die Berthelotschen Daten für die als Eichkörper benutzten Substanzen sind fast ausnahmslos zu hoch; also führt auch ihre Benutzung zu zu hohen Wasserwerten und Verbrennungswärmen, so daß man allgemein sagen kann, daß — Reinheit der Präparate und vollständige Verbrennung vorausgesetzt — im Zweifelsfalle die *kleineren Werte der Verbrennungswärme die wahrscheinlicheren sind.*

Manche Fabrikanten von calorimetrischen Bomben geben ihren Instrumenten eine kleine Broschüre mit Anweisen bei, die auch häufig eine Aufzählung geeigneter Eichsubstanzen mit ihren spezifischen Verbrennungswärmen enthält. Die thermischen Daten sind wohl meist Mercks älteren Katalogen entnommen und gehen auf Bestimmungen von Stohmann und seinen Mitarbeitern zurück, sind also meist sehr zuverlässig. Die Substanzen sind, außer Benzoesäure und Rohrzucker, Benzoin, Campher, Naphthalin, Salicylsäure und Phthalsäureanhydrid. Gerade bei den beiden vielbenutzten Stoffen Naphthalin und Benzoesäure aber sind die bisher von Merck angegebenen Werte um $^1/_2$—1 Proz. zu hoch, während doch für beide Substanzen zuverlässige neuere Zahlen vorliegen.

Es ist im Interesse der Einheitlichkeit sehr zu begrüßen, daß sich Merck entschlossen hat, in seinem neuen Katalog für Benzoesäure und Rohrzucker die Zahlen von Fischer und Wrede (6325 und 3952 g-Kal. pro Gramm, in Luft gewogen; mech. Wärmeäquivalent zu 4,189 angenommen) und für Naphthalin 9634 g-Kal. aufzuführen. Bei den übrigen Substanzen sind die Werte von Stohmann angenommen. (Nach frdl. Mitteilung der Firma). Würde ein Forscher nur mit Rohrzucker eichen, so würden seine Wasserwerte und somit seine sämtlichen Resultate um mehr als *ein Prozent* verschieden ausfallen, wenn er mit der alten Zahl von Merck oder mit der-

Digitized by Google

jenigen des Bureau of Standards rechnete; bei Benutzung von Naphthalin wäre die Unsicherheit etwa 6 Promille gewesen, obwohl in technischen und physiologischen Betrieben eine Genauigkeit von 2 Promille angestrebt und sicher auch meist erreicht wird. Diese Diskrepanzen fallen also künftig so gut wie vollständig weg.

Die früher von uns versuchte elektrische Eichung unseres calorimetrischen Systems wurde mit etwas verbesserter Versuchsanordnung wieder aufgenommen, wobei ich von Hrn. Wallasch in sachverständiger Weise unterstützt wurde. Doch war das uns zur Verfügung stehende Voltmeter (Präzisionszeigerinstrument) von Siemens und Halske, mit einem Meßbereich von 0—15 Volt, frisch geeicht (Ablesungen alle halbe Minute), nicht so genau, daß mehr als 1 Promille Sicherheit erzielt werden konnte; innerhalb dieser Grenzen fanden wir keine Abweichung unseres elektrisch bestimmten Wasserwertes von dem mit Benzoesäure (nach Fischer Wrede) gefundenen. Die von Jesse (s. o.) angeschnittene Frage, ob Fischer und Wredes Wert für Benzoesäure ganz korrekt ist, oder ob er nach den noch nicht publizierten Messungen des amerikanischen Bureau of Standards mit einem kleinen Fehler behaftet ist, konnten wir daher nicht mit mehr Sicherheit als etwa 1 Promille entscheiden.

Bei unseren neuen Versuchen wurde der Heizwiderstand nicht in die Bombe hineingebracht, was den Temperaturausgleich stark verlangsamt und die Temperaturkorrektur sehr groß macht; sondern es wurde eine über die Bombe gezogene Heizmanschette verwendet, wie sie in der Phys.-Techn. Reichsanstalt in Gebrauch ist.[1]) Eine solche Manschette war uns freundlichst zur Verfügung gestellt worden, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken. Die Manschetten bestehen aus einem allseitig geschlossenen Ring aus Messing, der innen einen durch

[1]) Seitdem haben wir (Roth und Hennige) neue Messungen ausgeführt, bei denen der Heizdraht isoliert durch die Löcher des Rührers durchgezogen wurde, was sich als sehr praktisch erwies.

Digitized by Google

Glimmer und Paraffin isolierten, bifilar gewickelten Konstantandraht (in unserem Exemplar von 22,122 Ohm) enthält.

Die einzige Schattenseite der sonst sehr praktischen und handlichen Anordnung ist der große Wasserwert des Hilfsinstrumentes (20—30 g Wasser), der wegen der Höhe der Manschette nebst Zuleitungen nur sehr unbequem zu bestimmen ist. Wir machten uns (nach Herrn Wallaschs Vorschlag) von dem Wasserwert der Manschette dadurch unabhängig, daß wir mit der gleichen Apparatur eine thermische und eine elektrische Eichung vornahmen. Wir beschickten die Bombe wie sonst mit Sauerstoff und Benzoesäure, zogen aber die Manschette darüber und richteten alle Instrumente zu der elektrischen Eichung her. Wir verbrannten zunächst die Säure und schlossen dann unter Benutzung des Ganges der Nachperiode ein bis zwei elektrische Eichungen an, wobei wir die Teilung unseres Beckmannthermometers (4 Grade) vollständig ausnutzten.

Die Resultate (Wasserwert unseres gewöhnlichen Systems, vermehrt um den Wasserwert der Manschette) mußten identisch sein und waren es auch, innerhalb unserer Versuchsfehler. Das mechanische Wärmeäquivalent wurde wie bei all unseren Messungen gleich 4,189 gesetzt.

Um die Meßgenauigkeit zu erhöhen und Ablesungen zu sparen, wurden die Amperes und die Sekunden nicht einzeln bestimmt, sondern die Coulombs mit Hilfe eines Silbervoltameters gemessen, wobei natürlich für den durch das Voltmeter gehenden Stromanteil, der aus den Widerständen des Heiz- und des Voltmeterstromkreises genau berechnet werden konnte, korrigiert wurde. Als Kontrolle für die Dauer des Stromschlusses wurde eine gute Stoppuhr benutzt; berechnete man aus der Zeit, der Silbermenge und der Spannung unter Berücksichtigung aller Korrekturen den Widerstand des Heizkörpers, so ergaben sich als Kontrolle Werte, die im Mittel um

Digitized by Google

knapp 1 Promille von dem direkt gefundenen Widerstande abwichen (22,140 Ohm statt 22,122 Ohm).

Die Resultate unserer kombinierten Eichungen sind kurz folgende:

1. Eichungen mit *Benzoesäure.*

a) Verbrannt 0,75815 g, entsprechend 4795,6 kal. (nach Fischer-Wrede), dazu für Zündung usw. 36,5 kal. Summe: 4832,1 kal. Temperaturerhöhung (korr.) 1,6905°. Quotient (Wasserwert): 2858,4 g pro Grad (mittlere Temperatur 18,1°).

b) Verbrannt 0,64530 g = 4081,8 kal. + 32,3 kal. = 4114,0 kal. Temperaturerhöhung (korr.) 1,4385°. Wasserwert 2859,9 bei 15,8°.

2. *Elektrische* Eichungen.

a) 0,74730 g Silber (in 8½ Minuten), 29,220 Volt. Temperaturerhöhung (korr.) 1,6200°. Wasserwert nach Anbringung aller Korrekturen 2862,3 bei 17,4°.

b) 0,68940 g Ag (in 7¾ Min.), 29,116 Volt. Temp.-Erh. korr. 1,4915°. Wasserwert bei 18,9° nach Anbringung aller Korrekturen 2857,8.

c) 0,62965 g Ag (in 7 Min.), 29,694 Volt. Temp.-Erh. korr. 1,3875°. Wasserwert bei 20,3° nach Anbringung aller Korrekturen 2861,4.

Mittel der thermischen Eichungen: 2859,2 ± 0,8 pro Grad. Mittlere Abweichung vom Mittel 0,3 Promille.

Mittel der elektrischen Eichungen: 2860,5 ± 1,4 pro Grad. Mittlere Abweichung vom Mittel 0,6 Promille.

Die thermischen Eichungen sind also, wie zu erwarten war, mit unserer Apparatur genauer ausgefallen als die elektrischen. Die Mittel differieren aber nur um ½ Promille, sind also innerhalb unserer Versuchsfehler identisch. Da die Anzahl der Versuche klein ist, die Reihe daher keine sehr große Beweiskraft besitzt, ist es besser, den ungünstigsten Fall anzunehmen: selbst die am weitesten auseinander liegenden thermischen und elektrischen Eichwerte unterscheiden sich um weniger als 1½ Promille. Es ist uns daher sehr fraglich, ob das Bureau of Standards für die Verbrennungswärme der Benzoesäure in Joules einen Wert finden wird, der von der deutschen Zahl um mehr als 1—1½ Promille abweichen wird, die Differenz dürfte eher kleiner sein. Um

Digitized by Google

Differenzen unter 1 Promille nachzuweisen, gehören aber elektrische Meßeinrichtungen, wie sie Präzisionsanstalten zur Verfügung stehen; die Mittel eines kleinen Universitätsinstituts reichen dazu nicht aus.

Bis die amerikanischen Messungen mit allen Einzelheiten zur Diskussion gestellt sind, ist jedenfalls die deutsche Basis (Physikalisch-Technische Reichsanstalt und Fischer-Wrede, Werte für Benzoesäure und Rohrzucker) die sicherste. Mag man sie adoptieren oder nicht, jedenfalls muß man sie berücksichtigen.

Wo das nicht geschehen ist, muß man versuchen, mit Hilfe von Verbrennungswärmen anderer, wohl definierter Körper einen Umrechnungsfaktor zu finden, wie schon Wrede in seiner letzten Arbeit angegeben hat, allerdings ohne solche Faktoren zu berechnen.[1]) Es soll hier der Versuch gemacht werden, für einige ältere und neuere Arbeiten, solche Umrechnungsfaktoren zu finden.

Wredes Zahlen sind mit den unseren direkt vergleichbar; denn wir haben mit Hilfe seiner Werte geeicht und haben bei den beiden anderen Substanzen, die er und wir verbrannt haben, fast die gleichen Zahlen gefunden: Phenylessigsäure (in Luft gewogen) Wrede 6839 Kal. pro Gramm, wir 6842; Naphthalin nach Wredes letzter Arbeit 9633 Kal. pro Gramm, wir, im Mittel all unserer Werte, 9636. Die Differenzen sind höchstens $^1/_2$ Promille.

An Stohmanns Zahlen, soweit sie zwischen 1889 und 1894 gemessen sind, den beiden Jahren, in denen er seine Apparatur eichte, haben wir während unserer Untersuchungen sehr oft guten Anschluß erreicht, falls man sehr flüchtige Körper wegläßt. Der Anschluß ist fast bis zur Identität vorhanden bei Naphthalin, Stilben, Piperonal, Phenylessigsäure, Allozimtsäure, Hemipinimid usw. In vielen anderen Fällen besteht eine Differenz von etwa 1 Promille. Wir können also Stohmanns Zahlen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 84 (1910).

Digitized by Google

mit den unsrigen ohne weiteres vergleichen und kombinieren. Dies ist für uns von großem Wert, denn erstens hat Stohmann von allen Forschern die größte Zahl von Körpern untersucht, zweitens hat er mit ausgezeichneter Sorgfalt geeicht und gemessen. Von großem Interesse war mir eine Notiz von dem bekannten Physiologen und Thermochemiker Atwater[1]), in der er nach seiner eigenen Erfahrung in Stohmanns und Berthelots Laboratorium erklärt, daß Stohmann unzweifelhaft genauer (more painstaking) gearbeitet habe als Berthelot. Wir legen also auf die gute Übereinstimmung unserer Zahlen mit denen von Stohmann den größten Wert.

In einer folgenden Arbeit werden wir oft auf Zahlen von Zubow zurückgreifen. — Da seine Versuchsreihen ziemlich vollständig sind, genügt es meist, seine Zahlen untereinander zu vergleichen, ohne sie direkt mit den unsrigen zu kombinieren. Doch drängt sich schon bei dem flüchtigsten Vergleich die Bemerkung auf, daß Zubow fast ausnahmslos erheblich höhere Werte angibt als Stohmann und wir. Zubow hat sicher sehr genau gearbeitet, das beweist die gute Übereinstimmung der Einzelwerte, auch das fast immer sehr gute Zusammengehen der Werte für Homologe. Nach den vorstehenden Ausführungen ist es im höchsten Maße wahrscheinlich, daß die ungefähr konstante Differenz zwischen den russischen und den deutschen Zahlen auf der Verschiedenheit der *Eichung* beruht; hier und da mögen natürlich auch die untersuchten Präparate nicht ganz gleichwertig gewesen sein, denn es handelt sich meist um wenig haltbare, ungesättigte Verbindungen, wenn unsere Versuchsreihen zusammentreffen. Da die Referatenzeitschriften leider über Zubows Eichmethode nichts angeben und die Arbeiten nur in russischer Sprache erschienen sind, kann obige Annahme nicht streng bewiesen werden; doch glaube ich eine Art Indizienbeweis führen zu können. Rohrzucker und Benzoe-

[1]) Journ. Am. chem. Soc. 25, 692 (1903).

Digitized by Google

säure hat der russische Forscher nie verbrannt; wohl aber diskutiert er des öfteren, ob für die spezifische Wärme des Wassers der Wert von Regnault oder die neueren Zahlen von Lüdin, Bartoli und Stracciati den Vorzug verdienen. Das weist auf die additive Eichmethode hin. Jene Überlegung, welcher Wert für die spezifische Wärme des Wassers richtiger ist, fällt fort, wenn man die Messungen an die elektrischen Eichungen der PTR. anschließt und Fischer-Wredes Zahlen für Benzoesäure und Rohrzucker adoptiert, was Zubow nicht getan hat. Hingegen hat er zu Beginn seiner Untersuchungen das *Naphthalin* verbrannt[1]) und ermöglicht uns dadurch eine ziemlich sichere Besprechung des Proportionalitätsfaktors. Denn Naphthalin ist so häufig genau untersucht worden, daß es sozusagen eine Basis zweiter Ordnung darstellt. Die spezifische Verbrennungswärme von Naphthalin ist nach meiner Schätzung 9634 g, mit einer Unsicherheit von etwa 3 Kal.[2]) Zubow gibt 9706,3 an, also einen um 7,3 Promille höheren Wert. Eine solche Differenz von etwa 6—9 Promille findet sich nun zwischen Angaben von Zubow einerseits und Stohmann und mir anderseits häufig. Anschluß an Wredes Zahlen hat Zubow, wenigstens mit sicheren Präparaten, nie. Aber jene Differenz von etwa 7 Promille tritt gegen Stohmanns und meine Werte bei Vertretern der verschiedensten Körperklassen auf, außer beim Naphthalin z. B. bei den symmetrischen Dimethylbernstein- und -adipinsäuren und beim n-Hexan (Stohmann), bei Cyclo-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 687 (1896). Die Zahl ist — wie so manche andere — nicht in die Referate übergegangen; ich fand sie beim Durchbuchstabieren der Originalarbeiten.

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 904 (1913). Fischer-Wrede fanden pro Gramm, in Luft gewogen, bei konstantem Volumen verbrannt, 9641, Leroux 9631, Wrede 9633, Stohmann-Kleber-Langbein 9628, ich im Mittel all meiner Versuche 9636. Hingegen rechnet Berthelot mit 9692, Landrieu gibt, Ann. chim. phys. (8) **10**, 400 (1907), bei Lemoult 9663,7 kal. an, welchen Wert Lemoult für seine Eichung adoptiert. Mahler fand 9688.

Digitized by Google

hexan und -hexen, Dihydrocarvon, Tetramethylencarbonsäure, n-Oktan u. a. m. (Roth). Berücksichtigt man alle von Zubow und mir verbrannten Stoffe, so sind die Werte von Zubow im Mittel um genau 7 Promille größer als die meinigen. Auch wo Zubow seine Zahlen mit solchen vergleicht, die Stohmann nicht gemessen, sondern aus Analogiefällen berechnet hat, ist die Differenz stets ein Plus von 6—8 Promille auf Zubows Seite. Wenn auch diese Fälle weniger Beweiskraft haben, so ist das häufige Vorkommen der fast konstanten Differenz doch sicher kein Zufall; denn Stohmann ließ sich auch bei seinen Berechnungen von großer Vorsicht und einer sehr großen Erfahrung leiten. Ich glaube daher, daß Zubows Zahlen, nach der Umrechnung auf genaue Molekulargewichte, mit denen von Stohmann, Wrede und mir direkt vergleichbar werden, wenn man sie durch *1,007* dividiert.

Von den auffallend hohen Daten, die Lemoult letzthin für ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe angegeben hat, ist schon oben (S. 119) gesprochen worden. André und Moureu haben unseren niedrigeren Wert für Styrol fast genau wieder gefunden; sie haben, soviel ich weiß, ihre Zahlen an die deutsche Basis angeschlossen. Beim Styrol und bei der Phenylpropiolsäure haben sie guten Anschluß an Stohmann. Nicht nur ihr Styrolwert spricht gegen Lemoult, auch ihre Zahl für das nicht konjugierte Phenyl-1-buten-3. Denn für diesen Körper finden sie eine um 1,2 Proz. *kleinere* Verbrennungswärme, als Lemoult für das konjugierte, also stabilere α,β-Dimethylstyrol angibt. So ist die Wahrscheinlichkeit noch größer als früher, daß die Diskrepanz zwischen Lemoult und uns, bei sorgfältigster Arbeit im einzelnen, durch Versehen bei der Eichung oder der Berechnung des Wasserwertes entstanden ist. Die Differenzen zwischen Lemoult und uns (Stohmann, André und Roth) betragen etwa 1,2 Proz. Will man wie Lemoult Formeln zur theoretischen Berechnung von Verbrennungswärmen

Digitized by Google

aufstellen, so muß die Grundlage aller Zahlen, da es sich ja meist um recht kleine Änderungen infolge von verschiedener Konstitution handelt, auf 1—2 Promille sicher sein. Sonst werden die mühsam errechneten Formeln illusorisch.

Daß auch Berthelot und seine Mitarbeiter häufig erheblich höhere Zahlen gefunden haben als Stohmann und Wrede, ist bekannt (vgl. S. 129, Anm. Naphthalinwerte). Die Differenzen schwanken, so daß sich kein einheitlicher Umrechnungsfaktor angeben läßt. Da Berthelot und seine Mitarbeiter verschiedene Bomben in Betrieb hatten, ist das nicht weiter verwunderlich. Wenn Berthelot, wie es z. B. beim Campher und Naphthalin der Fall ist, ein und dieselbe Substanz von seinen verschiedenen Mitarbeitern mit mehreren Bomben verbrennen ließ, schwanken die Zahlen deutlich. Eine einheitliche Umrechnung ist also recht unsicher. Mit aus diesem Grunde ziehe ich im Zweifelsfalle Zahlen von Stohmann und seinen Mitarbeitern, ihrer Einheitlichkeit halber, denen von Berthelot und seinen Schülern vor, ohne natürlich die enormen Verdienste zu verkennen, die sich Berthelot, der Erfinder der Bombe und der geniale Forscher, um die organische Thermochemie erworben hat.

Anhang. Über die Vorausberechnung der molekularen Verbrennungswärmen.

Es liegt eine ganze Reihe von Versuchen vor, die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen aus denen der Elemente additiv, unter Berücksichtigung von konstitutiven Besonderheiten zu messen; doch scheint mir aus verschiedenen Gründen die Zeit dafür noch nicht gekommen zu sein. Ich möchte nicht in eine spezielle Kritik der einzelnen Rechenweisen eingehen, nur auf einen Weg hinweisen, auf dem man meines Erachtens weiterkommt. Es ist das die Umkehrung des Satzes, daß sich die Verbrennungswärme einer Verbindung um ungefähr konstante Größen ändert, wenn man statt eines oder

Digitized by Google

mehrerer Wasserstoffatome gewisse Gruppen einführt. Geht man nicht von der Verbrennung der *Elemente* C und H aus, sondern von der Verbrennungswärme einer gut untersuchten *einfachen Verbindung*, und berücksichtigt jene „Wärmewerte" der Gruppen, wie Stohmann, so gelangt man zu „berechneten Werten", mit denen weitere Schlußfolgerungen möglich sind, mit deren Hilfe man unter günstigen Bedingungen, namentlich bei nicht zu großen Molekülen, Konstitutionsfragen lösen kann. Es handelt sich also darum, die von Stohmann gesammelten Gruppenwerte zu sichten und zu vervollständigen.

Mein Mitarbeiter Wallasch hat sich auf meine Veranlassung dieser Aufgabe unterzogen (Inaugural-Dissertation, Greifswald 1913). Zu den von Stohmann aufgeführten Werten haben wir den Wärmewert der Acetylgruppe und der $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>\!CH_2$-Gruppe als Ersatz von einem oder zwei H-Atomen gefügt.[1]) Einzelheiten werden später veröffentlicht, wenn das Material noch reichhaltiger geworden ist.

Will man die molekulare Verbrennungswärme einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers *überschläglich* berechnen, so kann man in vielen Fällen — mit wechselnder Genauigkeit — eine einfache Rechenregel benutzen, die auf keinerlei Konstitutionseinflüsse Rücksicht nimmt. Diese Regel ist aus einer öfters von Physiologen benutzten hervorgegangen, aber erweitert und umgestaltet worden. Sie lautet:

Um die molekulare Verbrennungswärme in Kilogrammkalorien zu erhalten, multipliziert man die für die Verbrennung eines Mols nötige Anzahl Atome Sauerstoff mit dem Faktor **52,2**.

[1]) Die molekulare Verbrennungswärme nimmt um 217 Kal. zu, wenn an Stelle von OH die Gruppe $O{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\CH_3\end{matrix}$ tritt, und um 30,9 Kal., wenn zwei benachbarte Wasserstoffatome durch $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>\!CH_2$ ersetzt werden. Zahlenbeispiele für aliphatische und aromatische Körper findet man in der genannten Dissertation.

Digitized by Google

Ob deutliche Abweichungen von dieser Regel zu Konstitutionsbestimmungen benutzt werden können, läßt sich erst sagen, wenn mehr Material vorliegt; zunächst ist sie nur zu approximativen Berechnungen aufgestellt. Sie versagt stets bei sehr sauerstoffhaltigen Verbindungen, Diazokörpern und Acetylenderivaten.

Zusammenfassung. Die Korrektur für den Wärmeaustausch des Calorimeters mit der Umgebung und seine Elimination durch „adiabatische Calorimeter" wird besprochen. Es wird darauf hingewiesen, daß die deutsche Basis (PTR. und Fischer-Wrede, Rohrzucker und Benzoesäure), auch wenn sie nicht angenommen wird, doch berücksichtigt werden sollte, da Zahlen ohne ausdrückliche Angabe der Eichungsmethode so gut wie wertlos sind, und jene Basis bequem und sicher ist. Es werden einige Vorsichtsmaßregeln bei der Verbrennung von Rohrzucker und Benzoesäure angegeben. Alle naheliegenden Fehler lassen zu hohe Werte finden, so daß die kleinsten Zahlen die wahrscheinlichsten sind. Eine neue elektrische Eichungsreihe wird gegeben, aus der hervorzugehen scheint, daß die, von anderer Seite angefochtene deutsche Basis keinen größeren Fehler als etwa 1 Promille enthält.

Es wird versucht, für die Zahlen einiger anderer Forscher, die ihre Eichungsmethode nicht genau angeben, Umrechnungsfaktoren zu finden, um jene Zahlen mit denen von Stohmann, Fischer-Wrede, Moureu-André und uns direkt vergleichbar zu machen.

Wie es scheint, kann man, ausgehend von den Verbrennungswärmen einfacher, gut bekannter Verbindungen mit Hilfe der Stohmannschen Wärmewerte, deren Reihe etwas vervollständigt wird, die Verbrennungswärmen komplizierterer Körper befriedigend genau berechnen.

In vielen Fällen kann man die molekulare Verbrennungswärme von Flüssigkeiten und festen Körpern überschläglich berechnen, indem man die zur vollständigen Verbrennung eines Mols nötigen Atome Sauerstoff mit 52,2 multipliziert.

Digitized by Google

II. Zur Verbrennung flüchtiger Substanzen in der calorimetrischen Bombe;

von *W. A. Roth* und *H. Wallasch.*

Während es bei einiger Übung, sorgfältiger Arbeit und gut definierten Substanzen, sowie vorzüglichen Instrumenten keine großen Schwierigkeiten macht, die Verbrennungswärme eines nicht flüchtigen Stoffes auf etwa 1 Promille genau zu bestimmen, ist die Verbrennung eines Körpers, der einen merklichen Dampfdruck besitzt, erheblich schwieriger und, da stets gewisse Hilfsgrößen in die Rechnung eingehen, auch etwas ungenauer.

Es sind für die Verbrennung flüchtiger Körper viele Methoden vorgeschlagen worden, aber gerade die Vielzahl der Vorschläge zeigt, daß das Problem noch nicht zufriedenstellend gelöst ist. Eine allgemein gültige Methode gibt es nach unserer Ansicht kaum; auch wir können im folgenden nur einige neue, mehr oder weniger sichere Wege angeben, nicht *die allgemein* anwendbare, in jeder Hinsicht einwandfreie Methode.

Daß der Dampf eines organischen Körpers bei großem Sauerstoffüberschuß unvollständig verbrennt, ist lange bekannt. Rechnet man in erster Annäherung damit, daß die Hälfte des Dampfes der Verbrennung entgeht, so hat man bei 300 ccm Fassungsraum der Bombe, p mm Dampfdruck, a g Einwage und einer Substanz vom Molekulargewicht M einen Verlust von $\frac{Mp}{120\,a}$ Promille; bei einem Molekulargewicht von 120 und 0,5 g Einwage also für jedes Millimeter Dampfdruck 2 Promille Verlust. Dieser Verlust kann größer werden, wenn das Calorimeterwasser kühler ist als die eingesenkte Bombe, weil sich alsdann kleine Mengen Substanz auf der Innenwand der Bombe kondensieren. Sieht man hiervon ab, so ist bei den beiden noch öfters benutzten Eichsubstanzen

Digitized by Google

Campher und Naphthalin, wie sie z. B. Merck als Eichkörper für Bombencalorimeter führt, trotz ihres ganz deutlichen Geruchs kein merklicher Verlust zu befürchten, denn die Sättigungsdrucke bei 20° betragen nur 0,08 und 0,15 mm. Trotz der Molekulargewichte von 128 und 152 ist bei 0,4 oder 0,6 g Einwage nur ein Verlust von einem Drittel bis einem Fünftel Promille zu befürchten, wie er selbst bei größter Übung vollkommen in die Versuchsfehler fällt.

Leider liegen nur von wenigen schwer flüchtigen Substanzen Dampfdruckbestimmungen bei Zimmertemperatur vor, so daß man oft im Zweifel sein kann, ob eine „offene" Verbrennung möglich ist oder ob Schutzmaßregeln geboten sind.

An den „Schutz" müssen folgende Anforderungen gestellt werden:

Vor der Zündung muß die Schutzvorrichtung jede Verdampfung und bei empfindlichen Stoffen, wie Aldehyden, auch jede Einwirkung des komprimierten Sauerstoffs sicher ausschließen; *nach* der Zündung muß, auch bei Stoffen mit geringem Dampfdruck, eine schnelle und saubere Verbrennung gewährleistet sein; jede Hilfssubstanz muß sich genau abwägen lassen und muß ohne Gewichtsveränderung aufbewahrt werden können oder, was auf dasselbe hinausläuft, darf ihre spezifische Verbrennungswärme nicht ändern, d. h. sie braucht zwar nicht chemisch, aber sie muß thermisch scharf definiert sein; schließlich darf die Schutzsubstanz in der zu verbrennenden Flüssigkeit nicht löslich sein.

Das sind schwere Bedingungen, mit deren angenäherter Erfüllung man vielfach zufrieden sein muß. Benötigt man nur wenig von einer Hilfssubstanz oder hat diese nur eine kleine Verbrennungswärme, so braucht sie auch thermisch nicht haarscharf definiert zu sein; denn die Korrektur bleibt klein. So muß man z. B. die spezifische Verbrennungswärme von Gelatine oder gar Vaselin genauer kennen als die von einem Kollodium-

Digitized by Google

häutchen; letzteres wiegt wenig und enthält schon viel Sauerstoff, so daß die Verbrennungswärme klein ist.

Die bisher empfohlenen Schutzmaßregeln beruhen, wenn man von einem verfehlten Vorschlag von Stohmann absieht, auf zwei Methoden: entweder man deckt die Substanz mit einem brennbaren Deckel ab bzw. schließt sie in eine brennbare Hülle ein, oder aber die Hülle ist selbst nicht verbrennlich, sondern wird durch einen Initialzünder zersprengt.

Jener, nach unserer Ansicht verfehlte Vorschlag Stohmanns[1]) war folgender: Man schließt die zu verbrennende flüchtige Substanz zur Wägung in ein dünnwandiges Kugelrohr aus Glas ein, zertrümmert dies direkt vor dem Einsetzen der mit Sauerstoff beschickten Bombe in das Calorimeter und verbrennt dann das Gemisch von Flüssigkeit und Dampf, das sich in der Bombe befindet; von der so gefundenen Verbrennungswärme zieht man die zur Bildung des Dampfes verbrauchte Wärme ab; man muß dazu außer dem Volumen der Bombe die Celsiustemperatur, den Dampfdruck der Flüssigkeit und ihre Verdampfungswärme kennen. Stohmann hat auf diese Weise einige Verbrennungswärmen bestimmt, aber in dem Fall, wo reichliches Vergleichsmaterial vorliegt, nämlich beim Benzol, etwas kleine Werte erhalten. Mit Hilfe des Lämpchens, das im Sauerstoffstrom brannte, hatte Stohmann bei konstantem Druck 780,3 Kal. pro Mol gefunden, nach der besprochenen Methode in der Bombe 779,7, während unser Wert (s. nachstehende Arbeit) 782,3 ist und Richards und Jesse sogar 784,3 finden. Für Verluste beim Verbrennen spricht vielleicht der Umstand, daß Stohmann bei größerer Einwage eine höhere Verbrennungswärme findet. Nimmt man unsere Zahl als richtig an, so wären in beiden Versuchen fast die gleichen Mengen Benzoldampf der Verbrennung entgangen, nämlich 2,3 und 2,8 mg, obwohl sich die Ein-

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **40**, 78 und 342 (1889).

Digitized by Google

wagen wie 3:2 verhalten. Auch beim Methylalkohol wendet Stohmann die beschriebene Methode an, doch fehlt da sicheres Vergleichsmaterial.

Durch diese Methode Stohmanns werden eben nur Verluste vor der Zündung, nicht aber Verluste bei der Verbrennung verhindert. Stohmann hat den beschriebenen Weg bald verlassen; die hydrierten Benzole hat er in weithalsigen Platinfläschchen verbrannt, die mit einem Kollodiumblättchen von wenigen Milligramm Gewicht bedeckt waren; die Blättchen wurden durch einen eng um den Hals des Fläschchens passenden Platinring festgehalten.[1]) Diese Methode ist gut, wenn das Kollodiumblatt den Sauerstoffdruck aushält und wenn die zu verbrennende Substanz einen erheblichen Dampfdruck besitzt (s. u.).

Berthelot hat sich beider eingangs charakterisierter Prinzipien (brennbarer Verschluß oder nicht brennbarer mit Initialzünder) bedient. Er klebte mit Hilfe von ätherischer Kollodiumlösung einen umgekehrten, an der Spitze offenen Trichter aus Kollodium (wie er sie sich selbst herstellte) auf den flachen Rand des Platinschälchens, füllte die Substanz durch die obere Öffnung ein und verschloß letztere mit einem die Zündung vermittelnden Platindraht.[2]) Auf die Schwächen der Methode (mühsame Herstellung der Schutzvorrichtung, unscharfe Definition des zur Entfernung des Äthers im Trockenschrank erwärmten Kollodiums, unsicherer Verschluß der Öffnung) ist von verschiedenen Seiten hingewiesen worden. Man hat die Methode mehrfach modifiziert; so hat Zubow den Trichter durch eine glatte Verschlußplatte aus Kollodium ersetzt und die Flüssigkeit durch eine seitliche Röhre aus Platin, die durch ein Platinstöpselchen verschlossen wird, eingefüllt.[3])

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **48**, 449 (1893).

[2]) Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen; übersetzt von Siebert, Leipzig 1893. S. 97.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 926 (1898).

Digitized by Google

Für Substanzen, die Kollodium nicht auflösen, sind nach unserer Ansicht die von Petit vorgeschlagenen Kügelchen oder Säckchen aus Kollodium angenehmer und sicherer[1]): doch sind sie schwer erhältlich.

Wir haben versucht, das ganze Platinschälchen oder ein hineingesetztes Schälchen aus Quarz mit Kollodium zu umhüllen und das Kollodium an dem Platindraht des Zündungskreises zu befestigen. Das Gewicht des dazu gebrauchten hauchdünnen Kollodiums ist gering, das Kollodium ist, da es mit Äther nicht in Berührung kommt, thermisch scharf definiert, doch bietet die Methode erhebliche manuelle Schwierigkeiten; andererseits fällt die langwierige Präparation des Trichters fort. Jedenfalls halten wir das Prinzip eines vollständig brennbaren Deckels für aussichtsreich und sind nach verschiedenen Versuchen immer wieder darauf zurückgekommen (s. u.).

Hat die zu verbrennende Substanz keinen großen Dampfdruck, so muß man dafür sorgen, daß nach dem Abbrennen des Deckels oder der Hülle eine möglichst große Oberfläche freigelegt wird, damit die Verbrennung schnell, bei ungesättigten Körpern namentlich ohne vorherige Verteerung vor sich geht. Enge Fläschchen aus Platin, Glas oder Quarz, wie wir sie anfangs benutzten (ähnlich wie Stohmann und andere), sind bei Stoffen mit geringem Dampfdruck vom Übel. Als wir in einem weithalsigen Platinfläschchen Terpene, die bei 155—175° sotten, zu verbrennen suchten, bildete sich fast immer Kohle, und das Platingefäß nahm durch Kohleaufnahme ständig an Gewicht zu. Der erhoffte Vorteil, daß der gute Wärmeleiter Platin die Verbrennung beschleunigen würde, trat also nicht ein, man hatte vielmehr einem Quarzgefäß gegenüber nur einen Nachteil.

Das andere Schutzprinzip (nicht brennbare Hülle, die durch einen Initialzünder zertrümmert wird) ist nicht so großer Abwandlungen fähig und ist eigentlich nur in

[1]) Ann. chim. phys. [6] **18**, 148 (1889).

Digitized by Google

zwei Variationen wirklich benutzt worden: in der Form von Berthelot-Delépine[1]) und von Richards-Jesse[2]), von denen die letztere den Vorzug verdient.

Berthelot schließt die Substanz in eine Glaskirsche ein, die er in das Platinschälchen legt und mit Hilfe eines untergelegten kleinen Campherstückchens als Initialzünder zum Zerspringen bringt; der Campher wird mit einem Streifchen Schießbaumwolle, das an den elektrisch geheizten Platindraht gebunden ist, entzündet. Auch wir haben diese Methode des öfteren benutzt, wobei wir statt Campher Naphthalin oder Benzoesäure, also unsere Eichsubstanzen, verwandten, und statt der Schießbaumwolle den stets benutzten Baumwollfaden von etwa 5 mg Gewicht. Wir erhielten stets glatte Zündung; die aus der Bombe entweichenden Gase waren stets geruchlos, aber in fast allen Fällen waren an der Bombenwand Rußspritzer zu bemerken, als ob eine Stichflamme an die kalte Bombenwand geschlagen wäre und daselbst etwas Ruß abgesetzt hätte. Es handelte sich immer um Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck (Kp. etwa 140°). Für solche Stoffe können wir daher die Berthelotsche Methode, die für sehr flüchtige Substanzen wie Acetaldehyd, Äthylformiat und Aceton sehr gute Resultate gegeben hat, nicht empfehlen.

Ohne solche Einschränkung scheint die Methode von Richards und seinen Mitarbeitern brauchbar zu sein. Die Sprengung des Glaskügelchens wird durch einen *auf-*, nicht *unter*gelegten Initialzünder bewirkt, die Dämpfe

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] **21**, 289 (1900).

[2]) Journ. Am. chem. Soc. **31**, 268 (1910) und **34**, 1337 (1912), wo R. H. Jesse jr. Äthylbenzol verbrennt und pro Mol bei konst. Vol. 1079,9 Kal. findet (nach Fischer-Wredes Eichzahlen mit 4,189 auf Kal. umgerechnet). Moureu und André finden neuerdings 1094,3 Kal., also ganz erheblich mehr, etwa so viel wie Richards und Jesse für o- und m-Xylol; nur der Wert von André und Moureu geht mit dem für Styrol zusammen, derjenige von Jesse nicht.

Digitized by Google

der flüchtigen Substanz müssen die beim Verbrennen des Zünders entstehende Flamme passieren; diese „wabernde Lohe" verhindert jede Bildung von Ruß oder von anderen Produkten unvollständiger Verbrennung. Als Hilfssubstanz verwendet auch Richards eine Eichsubstanz, nämlich den Rohrzucker, wodurch die Korrektur absolut sicher wird.

Die Methode ist, wie das bei Arbeiten von Richards selbstverständlich ist, nach allen Richtungen genau durchprobiert und diskutiert worden. Die beste Form des Tiegels, des Glasbehälters, des Trägers für den Rohrzucker wird beschrieben. Angewendet ist die Methode bisher, so viel uns bekannt, bei Benzol und Äthylbenzol, bei den drei Xylolen, bei fünf Oktanen und einigen Estern. Die Kochpunkte der Stoffe liegen zwischen 80° und 145°, die Sättigungsdrucke bei 20° zwischen 6 und 75 mm. Bei Substanzen mit noch kleineren Dampfdrucken ist die Methode noch nicht versucht worden.

Der eine von uns war, ohne von Richards' Versuchen Kenntnis zu haben, bestrebt, die Verbrennung von Substanzen mit merklichem Dampfdruck zu verbessern, schlug aber ganz andere Wege ein. Wenn unsere Versuche auch noch nicht eine vollkommen einwandfreie Methode ergeben haben, so möchten wir doch die Versuche veröffentlichen, schon um anderen Thermochemikern Mühe und Arbeit zu ersparen. Unser Bestreben war, erstens mit dem üblichen Platinschälchen zu arbeiten, ohne wie Richards für Substanzen mit Dampfdruck einen eigenen Platintiegel einzuführen, zweitens die Korrekturen bei der von uns allein ausgearbeiteten Methode des brennbaren Deckels möglichst klein und sicher zu machen.

In der Technik wird für flüchtige Heizstoffe, wie Benzol, Benzin u. dgl. vielfach mit Gelatinehülsen gearbeitet, wie sie für schlecht schmeckende Medikamente gebraucht werden und in jeder Apotheke käuflich sind; also vollständig verbrennende Hüllen. Gelatine ist nun

Digitized by Google

eine Substanz, die sehr sorgfältiger Aufbewahrung bedarf, wenn sie nicht Wasserdampf abgeben oder aus der Umgebung aufnehmen soll.[1]) Sie ist also thermisch unscharf definiert; Schwankungen des Wassergehaltes und somit der Verbrennungswärme von 1 Proz. und mehr kann man leicht beobachten. Es war daher geboten, die angewandte Gelatinemenge möglichst klein zu halten. Das taten wir, indem wir nur die Kuppen der Gelatinehülsen benutzten und diese Kuppen als Deckel auf kleine Glaszylinder stülpten, die wir für Substanzen mit kleinem Dampfdruck möglichst weit nahmen. Sie staken in kleinen Stativen aus Glas oder passend gebogenem Platindraht, die ihrerseits im Platinschälchen standen. Die durch Glas, Platin usw. bewirkte Änderung des Wasserwertes kann fast immer vernachlässigt werden. Die Gelatinekappe mußte dich schließen, also elastisch sein. Das ist nur der Fall, wenn sie noch eine merkliche Menge Wasser enthält; eine, im Interesse der besseren thermischen Definition empfehlenswerte, weitgehende Trocknung verbietet sich also. Zwischen Glas und Kappe wurde der Zündfaden (etwa 5 mg Baumwolle) eingeklemmt, wobei darauf zu achten war, daß der Faden mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kam. Ein zweiter kürzerer Faden wurde als Docht in die Flüssigkeit versenkt. Bei Flüssigkeiten mit merklichem Dampfdruck ging die Verbrennung so rasch vonstatten, daß der kleine Glaszylinder nebst Stativ zu Kugeln zusammengeschmolzen wurde. Wenn die Kappe aber nicht ganz dicht schloß, kam es öfters vor, daß sie abgeschleudert wurde und mehr oder weniger angebrannt im Bombenwasser lag. Ein weiterer kleiner Nachteil der Gelatine ist

[1]) Eine Probe gab z. B. im Exsiccator über Schwefelsäure im Verlauf weniger Tage 14,5 Proz. Wasser ab, nahm an der freien Luft in 6 Stunden die Hälfte wieder auf und in 24 Stunden etwa 85 Proz. des verloren gegangenen. Die Gelatine folgt dem wechselnden Wasserdampfdruck der Umgebung also recht rasch. Bewahrt man die Kapseln in einer hermetisch verschlossenen Flasche auf, so bleibt das Gewicht und damit die Verbrennungswärme, wie mehrere Versuche zeigten, genügend konstant.

Digitized by Google

der Aschegehalt, der in unseren Proben etwa 0,6—0,8 Proz. ausmachte. Bei der von uns verwandten Menge von 20—30 mg (einer Verbrennungswärme von 90—130 g-kal. entsprechend) fällt indessen die durch das Gewicht der Asche bedingte Unsicherheit so gut wie vollständig fort, ebenso bei sorgfältiger Aufbewahrung der Einfluß des wechselnden Wassergehaltes. Die von den Kuppen abgeschnittenen Stücke wurden zur Bestimmung der Verbrennungswärme benutzt. Die in Rechnung gesetzte Verbrennungswärme war meist etwa 4400 g-kal. pro Gramm. Auf aschefreie und wasserfreie Substanz umgerechnet, war die Verbrennungswärme 5100—5200 g-kal. pro Gramm.

Wegen der Hygroskopizität der Gelatine und des leichten Abfliegens vom Glasgefäß versuchten wir dann Hütchen aus Zelluloid, die uns die Firma Bauer in Heilbronn a. N. freundlichst zur Verfügung stellte. Zelluloid brennt leichter als Gelatine und behält trotz des leichten Camphergeruchs fast konstantes Gewicht; an freier Luft nahmen einige Hülsen in 4 Stunden nur 0,7 Promille ab. Allerdings ist das Gewicht der Hütchen, trotz weitgehenden Beschneidens, erheblich größer als das der Gelatinedeckel: etwa 120 mg im Mittel aller unserer Versuche. Dafür ist die Verbrennungswärme viel besser konstant. Für die erste Probe, die wir benutzten, fanden wir am 1. Februar 4224 g-kal. pro Gramm, am 1. März 4227, am 20. März 4220. Da die dickeren Zelluloidhütchen weniger elastisch sind als die Gelatine, muß man sich gut hineinpassende Glaszylinderchen besorgen. Ferner muß man darauf achten, ob das Material aschefrei ist; wir erhielten z. B. einmal eine anscheinend mit einem Metalloxyd gefärbte Probe, die 1,1 Proz. Asche enthielt und somit für unsere Zwecke unbrauchbar war. Je dünner das Material ist, desto besser ist es natürlich.

Im Laufe unserer Arbeiten bestrebten wir uns, die kleinen Einsatzzylinder aus Glas, die genau gefertigt werden mußten, deren Scherben öfter das Zurückwägen mühsam machten, zu umgehen und womöglich die weitere

Digitized by Google

Öffnung des ganzen Platinschälchens für die Verbrennung der Substanz nutzbar zu machen, um auch bei kleinem Dampfdruck eine schnelle Verbrennung sicher zu haben.

Unser erster Versuch führte uns noch nicht ganz zum Ziel: wir glätteten den Rand des Platinschälchens mit einem Achatpistill, strichen etwas Vaselin darauf und deckten das Schälchen mit einem dünnen Deckglas, wie man sie beim Mikroskopieren benutzt, ab. Der Faden wurde mit einem Klümpchen Vaselin auf die Mitte des Deckglases befestigt. Wir benutzten also einen nicht brennbaren Deckel, und Vaselin als Initialzünder. Auch hierbei muß man auf Aschefreiheit der brennbaren Hilfssubstanz sehen, nicht jedes Vaselin ist brauchbar; auch darf es nicht zu steif sein. Die Verbrennung der Substanz ging meist glatt vonstatten, das „Fertigmachen" des Verbrennungsgutes war nach einigen Mißerfolgen nicht schwer. Aber die Methode hat den prinzipiellen Fehler, daß der Deckel nicht brennbar ist, splittert und daß namentlich leicht ein wenig Kohlenstoff an den Scherben oder dem Rand des Schälchens übrig bleibt. Wir teilen die Ansicht alter Thermochemiker nicht, daß jeder Versuch, bei dem auch nur ein Hauch Ruß übrig bleibt, verworfen werden muß. Kann man den Kohlenstoff zurückwägen, so machen ein Paar *Zehntel mg* so wenig aus (pro Milligramm 8,0 bis 8,1 g-kal.) gegenüber der meist gegen 4000—5500 g-kal. betragenden Verbrennungswärme der zu untersuchenden Substanz, daß von einer ins Gewicht fallenden Unsicherheit kaum die Rede sein kann. Nur wenn an der Bombenwand Ruß sitzt, ist der Versuch so gut wie immer verloren. Wenn man aber das Gewicht der Zehntel Milligramm Kohlenstoff erst durch mühsames Zusammensuchen der Glassplitter, Trocknen und Glühen aus dem Glühverlust bestimmen muß, wird die Anbringung der kleinen Korrektur lästig. Selbstverständlich muß das Vaselin sehr genau gewogen werden, denn seine Verbrennungswärme beträgt pro Gramm rund 11100 g-kal.; wir gebrauchten

Digitized by Google

etwa 25—30 mg bei jedem Versuch mit Deckgläsern. Ist der Rand des Schälchens gut geglättet, so läßt der Verschluß nichts zu wünschen übrig.

Der nächste Schritt war, ein Material für den Deckel zu finden, das selbst verbrennlich war, den starken Druck des Sauerstoffs aushielt und ein möglichst konstantes Gewicht bewahrte. Nach einigem Suchen fanden wir es in dem dicksten „Glaspapier", das kürzlich zu verschiedenen gewerblichen Zwecken (Schutz ausgestellter Eßwaren u. dgl.) in den Handel gebracht ist, unter den Bezeichnungen „Cellophane", „Biophane", „Cellon" usw., also Acetylcellulose und Acetatcelluloid.

Ein wenig hygroskopisch ist dies Material ebenfalls, wenn auch in viel geringerem Grade als Gelatine: 3 Proben von verschiedener Dicke, aber gleicher Oberfläche wurden in einer mit Papier ausgekleideten, gut verschlossenen Blechbüche aufbewahrt und von Zeit zu Zeit genau gewogen. Im Laufe eines Monats schwankten die Gewichte um 1—4 Promille. Da nur 0,17 g verwendet wurden und die spez. Verbrennungswärme etwa 4200 g-kal. beträgt, wäre die Unsicherheit bei dieser Aufbewahrungsart in maximo 3 g-kal.

Um sicherer zu gehen, bewahrten wir die fertig geschnittenen Stücke in einer Kartenpresse bei fast vollständigem Luftabschluß auf, so daß die tatsächliche Unsicherheit kleiner ist. Manche Sorten Glaspapier besitzen etwas Asche (in einem Fall fast 1 Proz.), die leicht ein wenig Kohlenstoff einschließt, so daß Trocknen, Wägen, Glühen und nochmaliges Wägen erforderlich ist. Man muß das Material also vor dem ersten Gebrauch auf Aschegehalt prüfen. Zum Aufkleben brauchten wir knapp 20 mg Vaseline. Mit dieser Methode (*steifes Glaspapier, mit Vaselin auf den geglätteten Rand des Verbrennungsschälchens geklebt*) konnten wir sehr leicht und auch recht schwer flüchtige Substanzen gut verbrennen. Unsere Bemühungen, geschlossene, homogene Hülsen aus Cellon zu erhalten, waren leider bis jetzt erfolglos.

Digitized by Google

Die Zahlen in der folgenden Arbeit zeigen, daß wir mit unsern verschiedenen Verschlußmethoden gut übereinstimmende Werte erhalten haben.

Bei unseren Arbeiten hatten wir uns der Unterstützung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften zu erfreuen, die dem einen von uns aus der Leo-Gans-Stiftung Mittel zur Verfügung stellte. Wir möchten nicht verfehlen, auch an dieser Stelle unsern ehrerbietigen Dank für die Förderung unserer Untersuchungen auszusprechen.

Zusammenfassung: Die bisherigen Schutzmethoden bei der Verbrennung flüchtiger Substanzen (brennbare Hülle und Glashülle mit Initialzünder) werden aufgeführt und diskutiert. Neue Versuchsanordnungen werden angegeben und kritisch besprochen. Sie sind nach steigender Brauchbarkeit geordnet: Glasfläschchen mit kleinem Hütchen aus Gelatine, besser aus Celluloid; Verschließen des Verbrennungsschälchens aus Platin mit einem mittels etwas Vaselin aufgeklebtem Deckglas und am besten Verwendung von Cellon, Cellophane oder dgl. als Deckel, Aufkleben mit etwas Vaselin.

III. Über die Verbrennungswärmen aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Hydrierungsprodukte;

von *W. A. Roth* und *K. v. Auwers*.

In den Jahren 1890 bis 1893 veröffentlichte Stohmann mit seinen Mitarbeitern Kleber und Langbein die klassischen Arbeiten über das in der Überschrift genannte Thema.[1]) Diese Untersuchungen haben bekannt-

[1]) Journ. prakt. Chem. **43**, 1 u. 538 (1890 u. 1891); **48**, 447 (1893).

Digitized by Google

lich weiterhin eine wichtige Rolle bei den Erörterungen über die Konstitution des Benzols gespielt. In neuster Zeit sind jene Hydrierungsvorgänge Gegenstand zahlreicher Experimentaluntersuchungen geworden; dabei sind wiederum zur Berechnung der sie begleitenden Wärmetönungen vorzugsweise Stohmanns Zahlen benutzt worden.[1])

Stohmann hat ohne Frage seine Untersuchungen stets mit größter Präzision und Sorgfalt ausgeführt, doch kann nicht übersehen werden, daß seine Technik bei der Verbrennung von sehr flüchtigen Stoffen nicht über alle Bedenken erhaben ist (vgl. die vorstehende Arbeit). Mehr noch fällt ins Gewicht, daß manche der von ihm untersuchten Präparate auf Grund unserer heutigen Kenntnisse nicht als einwandfrei angesehen werden können. Dies gilt vor allem von dem *Dihydrobenzol*, dessen Einheitlichkeit schon Baeyer selbst, von dem das Präparat stammte, dahingestellt sein ließ. Heute wissen wir durch die Untersuchungen von Harries,[2]) die durch Crossley[3]) bestätigt wurden, und von Willstätter und Hatt[4]), daß sich auf dem von Baeyer seinerzeit eingeschlagenem Wege kein reines Produkt gewinnen läßt.[5]) Aber auch das *Hexahydrobenzol*, das heute in beliebigen Mengen und rein dargestellt werden kann, war damals noch ein so schwer zugänglicher Körper, daß Stohmann nur 0,4 g der Verbindung zur Verfügung standen und er nur eine einzige Verbrennung ohne Rektifikation und Kontrollversuch ausführen konnte.

Dazu kommt folgendes: Man hatte zu jener Zeit noch nicht erkannt, welch großen Einfluß die gegenseitige

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 486, 1478 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 693 (1909); **45**, 809 (1912).

[3]) Siehe bei Harries.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1467 (1912),

[5]) Die gegenteilige Ansicht von Zelinsky und Gorsky [Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2479 (1908); **44**, 2312 (1911)] dürfte durch die Arbeiten der genannten Forscher mit Sicherheit widerlegt sein.

Digitized by Google

Lage von —C=C— oder —C=O-Doppelbindungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Isomeren hat. Stohmann hat erst in seinen letzten Jahren darauf geachtet und systematisch dafür Material gesammelt. Etwa 20 Jahre nach Stohmanns erster Arbeit über die Hydrierung hat Thiele[1]) gerade an den Daten für die hydrierten Terephthalsäuren darlegen können, daß die Verbrennungswärme durch die konjugierte Lage von Doppelbindungen herabgedrückt wird. Stohmann nahm damals für seine Schlußfolgerungen einfach das Mittel aus den Daten der Versuche an allen einzelnen Isomeren, während nach unseren jetzigen Anschauungen die Zahlen streng genommen nicht direkt vergleichbar sind. Da Stohmann auf Grund jener Mittelwerte für die Benzol- und die Phthalsäurereihe fast genau die gleichen Unterschiede für die bei den einzelnen Stufen der Hydrierung auftretenden Wärmetönungen fand, kam er zu dem Schluß, daß es für alle aromatischen Körper ein *allgemein gültiges Hydrierungsgesetz* gäbe. In dieser weitgehenden, nach Stohmanns Ansicht auch *quantitativ* gültigen Fassung kann das Gesetz jetzt sicher nicht mehr aufrecht erhalten werden. Ein Zufall, den wir, obwohl er zu einer irrigen Annahme führte, einen glücklichen nennen möchten, ließ Stohmann nämlich zwei Reihen von Körpern untersuchen, für die wirklich fast die gleichen Zahlen gelten. Daß dies aber zufällig, das heißt durch die annähernde Kompensation verschiedener, einander entgegenarbeitender Einflüsse herauskommt, geht wohl deutlich aus der folgenden Tabelle hervor, die das ganze uns bekannte Material kurz zusammenfaßt.

Wir stellen für aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Säuren von verschiedener Basizität die Verbrennungswärmen der Perhydroprodukte und der Ausgangsstoffe einander gegenüber und nehmen jedesmal die Differenz, wobei wir alle Zahlen etwas abkürzen, weil

[1]) Diese Annalen **306**, 103 (1899).

Digitized by Google

zum Teil Angaben verschiedener Forscher miteinander kombiniert werden mußten und die Differenzen hierdurch um mehrere Kalorien unsicher werden können.

Tabelle 1 (Verbrennungswärmen).

a) *Kohlenwasserstoffe.*

Hexahydrobenzol	942	Hexahydrotoluol	1094	Hexahydroxylol	1250 Kal.
Benzol	783	Toluol	935	Xylol	1090 „
Differenz	159		159		160 Kal.

Trimethylcyclohexan	1411	Methylpropylcyclohexan	1568 Kal.
Trimethylbenzol	1251	Methylpropylbenzol	1411 „
Differenz	160		157 Kal.

Mittel: 159 Kal.

b) Hydriert man aromatische *Alkohole* und *Phenole* erschöpfend, so nehmen die Verbrennungswärmen, wenn man für eventuelle Änderungen des Aggregatzustandes korrigiert, um 163,5—166,5 Kal. zu. Mittel: **166** Kal.

Eine ausführliche Angabe der einzelnen Zahlen ist überflüssig, da Körper dieser Art hier sonst nicht zur Diskussion stehen.

c) *Einbasische Säuren.*

Hexamethylencarbonsäure	944	Hexahydrocuminsäure	1410	Hexahydro-m-toluylsäure	1098 Kal.
Benzoesäure	772	Cuminsäure	1240	m-Toluylsäure	926 „
Differenz	172		170		172 Kal.

Mittel: 171 Kal.

d) *Zweibasische Säuren* und deren *Methylester.*

Hexahydroterephthalsäure	929,5	Methylester	1275 Kal.
Terephthalsäure	771	„	1113 „
Differenz	158,5		162 Kal.

Mittel: 160 Kal.

e) *Sechsbasische Säuren.*

Hexahydromellithsäure	924 Kal.	Differenz: 136 Kal.
Mellithsäure	788 „	

Will man nicht mit der direkt beobachteten Verbrennungswärme, sondern mit der zwar abgeleiteten, aber

Digitized by Google

sinnfälligeren Größe, der Wärmetönung der vollständigen Hydrierung, rechnen, so ergibt sich folgendes:

Tabelle II (Perhydrierungswärmen).

Bei der Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen durch aromatische Kohlenwasserstoffe werden im Mittel entwickelt . . .					46	Kal.[1])
Phenole und Alkohole	„	„	„	„ . . .	39	„
einbasische Säuren	„	„	„	„ . . .	34	„
zweibas. Säuren u. Ester	„	„	„	„ . . .	45	„
sechsbasiche Säuren	„	„	„	„ . . .	69	„

Wenn das von Stohmann angenommene allgemeine Hydrierungsgesetz gälte, so müssten obige Zahlen innerhalb der Versuchsfehler (etwa 2 Kal.) konstant sein; sie sind aber deutlich von den Substituenten abhängig, nur die Einführung von Alkylen in das Benzol scheint die Hydrierungswärme nicht zu ändern. Mit der Zahl der Carboxylgruppen ändert sich die Hydrierungswärme sehr stark und ist für Dicarbonsäuren zufällig fast gleich dem für Kohlenwasserstoffe gefundenen Wert. Diese bestechende Ähnlichkeit der Zahlen, die sich auch auf die drei *einzelnen* Hydrierungswärmen, nicht nur auf die in der ersten Tabelle verzeichneten Summen erstreckt, verführte Stohmann, dem erst drei Versuchsreihen vorlagen, dazu, seinem Gesetz jene zu weitgehende Formulierung zu geben. Wie fast immer, zeigt auch in diesem Falle eine mit der Zeit eintretende Vermehrung des Tatsachenmaterials und vertiefte Erkenntnis der wirksamen Fak-

---

[1]) Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs ist nach Mixters [Amer. Journ. of Science 16, 228 (1903)] kritischer Zusammenstellung pro Mol 68,44 kg-Kal., wenn 1 Mol Gas bei konst. Druck zu flüssigem Wasser oxydiert wird; für 3 Mole ist die Wärmetönung somit 205 kg-Kal. Um die Wärmetönung der vollständigen Hydrierung, also der Reaktion $C_nH_m + 3H_2 = C_nH_{m+6}$ zu erhalten, hat man daher von 205 kg-Kal. die oben angeführten Mittelzahlen abzuziehen.

Obige Zahl 68,44, mit der wir auch fernerhin rechnen, resultiert aus den Messungen von Thomsen, Schuller und Wartha, v. Than und Mixter; sie bezieht sich auf 18° und das Atomgewicht 1,008.

Digitized by Google

toren, daß die Verhältnisse verwickelter liegen, als man anfangs angenommen hatte.

So wenig Abbruch durch diese Einschränkung Stohmanns Verdienst getan wird, so reizvoll mußte es sein, die Arbeit neu aufzunehmen und auch all das inzwischen beigebrachte, aber unseres Wissens noch nie systematisch gesammelte und diskutierte Material an Zahlen[1]) heranzuziehen.

Leider ist unser neues Material nicht lückenlos. *Eine* Beschränkung hat von vornherein in unserer Absicht gelegen: wir haben, um nicht unnötige Komplikationen hineinzubringen, ausschließlich Kohlenwasserstoffe untersucht, keine Säuren, Ester oder gar heterozyklische Verbindungen wie Stohmann. Aber auch bei den Kohlenwasserstoffen haben wir uns auf die gut herstellbaren Körper beschränkt; auf das Dihydrobenzol haben wir aus den oben angegebenen Gründen vorläufig verzichtet. Stohmann und Zubow[1]) geben für diesen Kohlenwasserstoff Zahlen an, die wir später näher besprechen wollen; ihre Werte weichen nach der entgegengesetzten Seite voneinander ab, als es die Angaben der beiden Forscher sonst tun. Hier ist also das letzte Wort noch nicht gesprochen.[2]) Ferner fehlen in Zubows sonst so vollständigen Reihen die aromatischen Kohlenwasserstoffe; deren Verbrennungswärmen sind an sich recht gut bekannt, aber da Zubow öfter höhere Zahlen

---

[1]) Namentlich bei Zubow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 240 (1913); Ref. Zentralbl. **1913**, I, 2026.

[2]) Durch die neuesten Arbeiten von Harries und Willstätter (a. a. O.) über Cyclohexadien-1,3 ist eine Methode bekannt geworden, nach der dieser Körper in wesentlich reinerem Zustand als früher gewonnen werden kann. Wir bedauern sehr, daß es uns noch nicht möglich war, nach diesem Verfahren dargestellte Proben zu verbrennen. Da wir auch voraussichtlich nicht so bald Gelegenheit dazu haben werden, denn Darstellung und Verbrennung müßten bei diesem äußerst leicht veränderlichen Körper unmittelbar aufeinander folgen, wäre es sehr erwünscht, wenn dieser wichtige Versuch von anderer Seite ausgeführt werden könnte.

Digitized by Google

findet als wir (vgl. auch die Arbeit I, S. 128), wäre es sehr erwünscht, daß der russische Forscher auch die Ausgangskörper der Reihen untersuchte, damit ganz homogene Serien von Zahlen, die unter sich streng vergleichbar sind, vorlägen.

Durch das Entgegenkommen mehrerer Fachgenossen ist es uns möglich gewesen, die beim Benzol verbleibende Lücke in einer anderen Reihe, nämlich bei den Hydroderivaten des Naphthalins, zu schließen. Es ist zwar nicht von vornherein sicher, ob beide Reihen ohne weiteres vergleichbar sind, aber die recht gute Konstanz der Differenzen in Tabelle I (Kohlenwasserstoffe) zeigt, daß der Eintritt von Alkylen in das Benzol die Gesamtwärmetönung der Hydrierung kaum ändert. Wir werden dies später auch für die einzelnen Hydrierungsstufen sehen. Für die Naphthalinreihe liegt in den Untersuchungen von Leroux[1]) schon vollständiges Material vor.

Wir finden für die leicht zugänglichen Endglieder der Reihe, das Naphthalin und das Dekahydronaphthalin, ganz die gleichen Verbrennungswärmen wie der französische Forscher, obwohl unser Präparat der hydrierten Verbindung in seinen übrigen physikalischen Konstanten zum Teil erheblich von den Lerouxschen Angaben für diese Substanz abwich. Bei Di- und Tetrahydronaphthalin — dem 1,2,3,4-Derivat — sind dagegen Unterschiede von gut 1 Proz. vorhanden. Hierzu darf bemerkt werden, daß es erst kürzlich möglich gewesen ist, die beiden Dihydronaphthaline und jenes Tetrahydroderivat frei von Beimengungen zu gewinnen. Da uns Präparate zur Verfügung standen, die nach den neuesten Methoden dargestellt worden waren und sich in jeder Beziehung, vor allem auch in ihrem spektrochemischen Verhalten, als rein erwiesen, glauben wir, daß unsere Proben denen von Leroux an Reinheit überlegen waren. Dafür spricht auch die Tatsache, daß uns auf verschiedenem Wege

[1]) Compt. rend. 151, 384 (1910).

Digitized by Google

hergestellte Präparate von Tetrahydronaphthalin identische Werte gaben.[1])

Wir lassen zunächst unser Versuchsmaterial folgen.[2]) Es enthält in Tabelle III

Spalte 1: die Gramme Substanz, in Luft gewogen.
„ 2: die Grammkalorien Korrektur für die Verbrennungswärme der Hilfsmaterialien, für die Zündungswärme und die Bildungswärme der Salpetersäurelösung, eventuell unter Abzug der Verbrennungswärme für die Spuren unverbrannten Kohlenstoffs (8,08 g-kal. pro Milligramm).
„ 3: die Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung.
„ 4: die Temperaturerhöhung nach Abzug von 3.
„ 5: die Wärmetönung in Grammkalorien nach Abzug von 2.
„ 6: die Wärmetönung in Grammkalorien pro Gramm Substanz, in Luft gewogen.
„ 7: Bemerkungen.

Bei Substanzen mit erheblichem Dampfdruck ist unter 7. kurz die zum Schutz der unverbrannten Substanz verwendete Methode angegeben; für alle Einzelheiten sei auf die Arbeit von Roth und Wallasch (S. 134) hingewiesen.

Die optischen Daten der untersuchten Substanzen sind nur in einzelnen Fällen angegeben, wo sie zur Charakterisierung des Materials besonders erwünscht waren. Man findet sie für die übrigen Körper in folgenden Arbeiten:

Cyclohexan: Auwers u. Eisenlohr, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 432 (1913).

Hydrierte Naphthaline: Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2988 (1913).

Tabelle III (Verbrennungswärmen; Einzeldaten).

1. *Benzol*, C_6H_6 78,06.

Aus thiophenfreiem Material (Kahlbaum) durch mehrmaliges Ausfrieren und Rektifikation über Natrium gereinigt. Verschiedene Präparate.

---

[1]) Ein drittes Präparat, das nicht ganz homogen war, sich aber nach dem Fraktionieren in seiner Verbrennungswärme schließlich jenen beiden bis auf etwa 2 Promille näherte, wird für sich behandelt werden.

[2]) Wo weiterhin etwas andere Werte angegeben sind als in meiner Tabelle 198 des Landolt-Börnstein-Roth, sind in der Zwischenzeit neue Versuche angestellt worden, die die älteren Angaben ungültig machen. Roth.

Digitized by Google

0,41700	595,8	− 0,0030	1,6850	4175,6	10013	Zelluloid, Glas.
0,48430	290,8	− 0,0080	1,8160	4851,6	10018	Vaselin, Deckglas; neu rektif.
0,51255	232,4	− 0,0065	1,8930	5128,0	10005	Vaselin, Deckglas
0,43375	846,8	+ 0,0035	1,8320	4340,9	10008	Vaselin, Glaspapier; neu rektif.
0,43740	913,3	− 0,0035	1,8695	4380,6	10015	Vaselin, Glaspap.

Im Mittel pro Gramm 10012 ± 2 bei 20,4°

Pro Mol bei konstantem Volumen 781,4 Kal.
„ „ „ „ Druck 782,3 „

2. *Tetrahydrobenzol,* C_6H_{10} 82,08.

Verschiedene Präparate. Aus Cyclohexanol

I. mit Kaliumbisulfat hergestellt. Kp.$_{756}$ im CO_2-Strom über Na 81,5—82,5°.

II. mit Kaliumbisulfat hergestellt. Kp.$_{761}$ im H_2-Strom über Na 81,5—82,5°.

III. mit Kaliumbisulfat hergestellt. Nach mehrfacher Destillation im CO_2-Strom Kp.$_{761}$ 83—84°.

IV. mit Oxalsäure hergestellt. Nach mehrfacher Destillation im CO_2-Strom Kp.$_{757}$ 82,5—83°.

Von den nur wenig voneinander abweichenden spektrochemischen Bestimmungen an verschiedenen Präparaten geben wir die folgende Reihe als Beispiel.[1])

$d_4^{18,7}$ = 0,8113. — n_α = 1,44302, n_D = 1,44577, n_β = 1,45252, n_γ = 1,45827 bei 18,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{10}	27,09	27,24	0,52	0,83
Gef.	26,82	26,97	0,50	0,80
EM	− 0,27	− 0,27	− 0,02	− 0,03

0,46260	122,3	−0,0060	1,8215	5036,2	10887	Gelatine, Glas, I.
0,43165	553,2	−0,0080	1,8495	4684,4	10852	Zelluloid, Glas, II.
0,43095	252,6	−0,0040	1,7470	4694,4	10893	Vaselin, Deckglas, III
0,42820	191,4	+0,0055	1,7100	4650,8	10861	Vaselin, Deckglas, IV
0,41275	204,2	+0,0050	1,6550	4482,3	10860	dasselbe.

Im Mittel pro Gramm 10871 ± 8 bei 21,0°

Pro Mol bei konstantem Volumen 892,3 Kal.
„ „ „ „ Druck 893,7 „

[1]) Ganz ähnliche Werte erhielt u. a. Brühl, Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 240 (1894).

Digitized by Google

Frühere mit wasserfreier Oxalsäure dargestellte Präparate hatten deutlich kleinere Werte ergeben, vielleicht, weil noch etwas Ester beigemischt war, der bei den letzten Herstellungen durch häufiges Fraktionieren entfernt worden war. Vgl. Willstätter-Hatt.

3. *Cyclohexan*, C_6H_{12} 84,10.

Zwei Präparate von Kahlbaum, mehrfach über Natrium destilliert. Selbst mit Tetranitromethan war keine Spur von ungesättigter Substanz nachzuweisen.

Kp.$_{766}$ über Na 80,5—80,9°, bzw. Kp.$_{763}$ 80,4°.

0,43495	568,4	+0,0065	1,9125	4847,6	11145	Gelatinekapsel
0,41405	302,5	+0,0010	1,7340	4607,7	11128	Vaselin, Deckglas.
						Anderes Präparat
0,40840	256,0	−0,0015	1,6975	4550,8	11143	Vaselin, Deckglas

Im Mittel pro Gramm 11139 ± 4 bei 17,4°

Pro Mol bei konstantem Volumen 936,8 Kal.
„ „ „ „ Druck 938,5 „

4. *Toluol*, C_7H_8 92,06.

Reinstes Präparat von List. Über Natrium destilliert. Kp.$_{772}$ 109,9—110,2°.

0,41610	150,9	+0,0090	1,5485	4226,1	10161	Kollodium
0,45200	164,5	−0,0035	1,6755	4581,4	10136	Gelatine, Glas
0,41395	187,5	−0,0035	1,5490	4200,0	10146	Gelatine, Glas
0,46020	547,1	+0,0090	1,8410	4666,2	10139	Zelluloid, Glas;
						neu rektif.

Im Mittel pro Gramm 10146 ± 6 bei 19,0°.

Pro Mol bei konstantem Volumen 934,0 Kal.
„ „ „ „ Druck 935,2 „

5. *Methyl-1-cyclohexen-1*, C_7H_{12} 96,10.

Aus Methylcyclohexanol mit Kaliumbisulfat hergestellt.

Kp.$_{770}$ im CO_2-Strom über Na 109,5—110,5° (I) und bei 767 mm 109,6—110,2° (II).

$d_4^{18,2}$ = 0,8115; daraus $d_4^{17,9}$ = 0,8117. — n_α = 1,44763, n_D = 1,45042, n_β = 1,45735, n_γ = 1,46328 bei 17,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_7H_{12}	31,67	31,84	0,59	0,94
Gef.	31,67	31,84	0,59	0,96
EM	± 0,00	± 0,00	± 0,00	± 0,02

Vgl. auch Auwers u. Ellinger, diese Annalen 387, 220 (1912).

Die Reinheit des Präparates wurde auch durch eine Elementaranalyse geprüft, die wir Hrn. Dr. G. Peters verdanken.

Digitized by Google

0,1332 g gaben 0,4278 CO_2 und 0,1538 H_2O.

	Ber. für C_7H_{14}	Gef.
C	87,4	87,6
H	12,6	12,9

0,45990	173,8	−0,0125	1,8325	5015,9	10907	Gelatine, Glas (I)
0,41905	192,4	−0,0315	1,6810	4568,2	10901	Gelatine, Glas (II)

Im Mittel pro Gramm 10904 ± 3 bei 15,7°.

Pro Mol bei konstantem Volumen 1047,9 Kal.
„ „ „ „ Druck **1049,6** „ [1])

6. *m-Xylol*, C_8H_{10} 106,08.

Reinstes Handelspräparat, mehrfach über Natrium destilliert. $Kp._{757}$ 139°.

0,41985	108,0	−0,0085	1,5570	4302,2	10247	Gelatine, Glas
0,50755	109,5	+0,0070	1,8750	5200,7	10247	Vaselin, Deckglas; neu rektif.
0,50320	223,5	−0,0010	1,9045	5169,9	10274	Vaselin, Deckglas

Im Mittel pro Gramm 10256 ± 9 bei 20,6°.

Pro Mol bei konstantem Volumen 1088,0 Kal.
„ „ „ „ Druck **1089,5** „

---

[1]) Diese Zahl ist ebenso wie die für das *Äthylcyclohexen* erheblich höher als früher [Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 793 (1911)] angegeben wurde. Wir müssen die alten Zahlen, die auch mit den für das Tetrahydrobenzol gefundenen gar nicht zusammengehen, für falsch halten. Die Fehlerquelle haben wir nicht sicher ermitteln können; vielleicht waren den früher verbrannten Präparaten, die immer mit wasserfreier Oxalsäure hergestellt waren, noch Spuren von Estern beigemischt (vgl. Willstätter-Hatt). Die ebenfalls nachgeprüften Werte für die semicyclischen Homologen konnten dagegen bestätigt werden: damit verschwindet die früher gefundene große thermische Differenz zwischen den beiden Körperklassen, und die früher des öfteren erwähnte Hypothese [a. a. O. und Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 655 (1910)], daß der Umlagerung eines semicyclischen Körpers in sein endocyclisches Isomere *stets* eine große und *ungefähr konstante* Wärmeentwicklung entspricht, ist unhaltbar geworden. Tatsächlich liegen die Verhältnisse viel komplizierter. Da die an den Semibenzolen direkt beobachteten sehr großen Umlagerungswärmen sicher reell sind, hängt die Labilität der semicyclischen Körper stark von der Anzahl und Lage der anderen Doppelbindungen im Molekül ab. Wir hoffen, darauf später zurückzukommen, wenn wir das gesamte experimentelle Material, das wir über diese Verbindungen gesammelt haben, veröffentlichen. **Roth.**

Digitized by Google

7. *1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3*, C_8H_{12} 108,10.

Aus 1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-2 durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. $Kp._{18}$ 29,7 bis 30,0° (I) und $Kp._{11}$ 29,5—29,9° (II).

0,51445	328,3	+0,0005	2,0535	5486,6	10665	Vaselin, Deckglas (I)
0,51855	421,5	−0,0040	2,0990	5522,2	10649	Vaselin, Deckglas (II)

Im Mittel pro Gramm 10657 ± 8 bei 19,5°

Pro Mol bei konstantem Volumen 1152,0 Kal.

„ „ „ „ Druck 1153,7 „

Die Daten für dieses Hexadien und seine beiden höheren Homologen geben wir mit einigem Vorbehalt; die Zahlen schienen uns anfangs aus mehreren Gründen zu hoch zu sein. Indessen wäre die einzige, nach dieser Richtung wirkende Fehlerquelle eine Verunreinigung durch ein höher hydriertes Produkt, und hierfür liegt kein Anhalt vor. Andererseits fallen die Fehler, die zu *kleine* Zahlen finden lassen, Oxydation und Polymerisation, fort, da die Präparate sofort nach der Rektifikation verbrannt wurden. Da ferner die Körper spektrochemische Exaltationen von der Höhe, wie sie bei Dienen mit konjugierten Doppelbindungen etwa zu erwarten sind, aufweisen, müssen wir sie bis auf weiteres für rein halten. Die chemische Untersuchung dieser Substanzen ist noch nicht abgeschlossen.

Folgende optische Daten wurden beobachtet:

$d_4^{16,3} = 0,8358$. — $n_\alpha = 1,47554$, $n_D = 1,47921$, $n_\beta = 1,49079$, $n_\gamma = 1,50074$ bei 16,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{12}	35,78	36,01	0,75	1,20
Gef.	36,45	36,69	1,00	1,64
E M	+ 0,67	+ 0,68	+ 0,25	+ 0,44
E Σ	+ 0,62	+ 0,63	+ 33%	+ 37%

Vgl. Auwers und Hessenland, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1825 (1908).

8. *Äthyl-1-cyclohexen-1*, C_8H_{14} 110,11.

Aus Äthyl-1-cyclohexanol-1 durch Wasserabspaltung gewonnen. $Kp._{765}$ über Natrium im Kohlensäurestrom 136,8—137,2° (I), $Kp._{760}$ 135,8—136,8° (II).

$d_4^{15,5} = 0,8268$, daraus $d_4^{15,15} = 0,8270$. — $n_\alpha = 1,45694$, $n_D = 1,45966$, $n_\beta = 1,46673$, $n_\gamma = 1,47269$ bei 15,25°.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{14} F	36,28	36,47	0,66	1,06
Gef.	36,25	36,44	0,67	1,08
E M	− 0,03	− 0,03	+ 0,01	+ 0,02

Vgl. auch Auwers und Ellinger, a. a. O. S. 222.

0,2066 g gaben 0,6576 CO_2 und 0,2371 H_2O.

	Ber. für C_9H_{14}	Gef.
C	87,2	86,8
H	12,8	12,8

Analyse von Hrn. Dr. G. Peters.

0,42440	140,6	−0,0215	1,6875	4638,2	10929	Gelatine, Glas (I)
0,41675	122,5	−0,0030	1,6515	4554,4	10928	„ „ (II)

Im Mittel pro Gramm 10929 ± 1 bei 14,9°

Pro Mol bei konstantem Volumen 1203,4 Kal.
„ „ „ „ Druck 1205,4 „

9. *1-Methyl-4-äthylcyclohexadien-1,3*, C_9H_{14} 122,11.

Aus 1-Äthyl-4-methyl-4-dichlormethylcyclohexen-1-on-3 durch Kochen mit alkoholischem Kali. $Kp._{14}$ 51,0—51,2° (I), $Kp._{12}$ 46° (II).

$d_4^{15,2} = 0{,}8411$, daraus $d_4^{15,6} = 0{,}8408$. — $n_\alpha = 1{,}48002$, $n_D = 1{,}48413$, $n_\beta = 1{,}49537$, $n_\gamma = 1{,}50574$ bei 15,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{14} F$_2$	40,38	40,63	0,82	1,31
Gef.	41,26	41,56	1,12	1,87
E M	+ 0,88	+ 0,93	+ 0,30	+ 0,56
E Σ	+ 0,72	+ 0,76	+ 37%	+ 43%

Vgl. auch Auwers und von der Heyden, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2420 (1909).

0,46790	353,2	+0,0025	1,8970	5018,9	10726	Vaselin, Deckglas (I)
0,53595	226,0	+0,0065	2,1120	5755,0	10738	Vaselin, Deckglas (II)

Im Mittel pro Gramm 10732 ± 6 bei 20,0°.

Pro Mol bei konstantem Volumen 1310,5 Kal.
„ „ „ „ Druck 1312,5 „

10. *1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3*, $C_{10}H_{16}$ 136,13.

Analog der vorhergehenden Verbindung hergestellt. $Kp._{12,5}$ 65,4—66,0°; bei der Rektifikation ebenso.

$d_4^{18,9} = 0{,}8353$. — $n_\alpha = 1{,}47535$, $n_D = 1{,}47942$, $n_\beta = 1{,}49013$, $n_\gamma = 1{,}49979$ bei 18,9°.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}F_2$	44,98	45,24	0,89	1,43
Gef.	45,90	46,24	1,22	2,00
E M	+ 0,92	+ 1,00	+ 0,33	+ 0,57
E Σ	+ 0.68	+ 0,74	+ 37 %	+ 40 %

Vgl. auch Auwers und von der Heyden, a. a. O. S. 2421.

0,49935	313,3	+0,0020	2.0125	5385,5	10785	Vaselin, Deckglas (I)
0,46980	346,0	−0,0050	1,9150	5076,7	10810	Vaselin, Deckglas (II)

Im Mittel pro Gramm 10798 ± 13 bei 20,5°

Pro Mol bei konstantem Volumen 1469,9 Kal.

„ „ „ „ Druck 1472,2 „

11. *Naphthalin*, $C_{10}H_8$ 128,06 (fest).

Verschiedene Präparate, mehrfach umkrystallisiert und sublimiert. Aus früheren Eichungen im Mittel von vielen Bestimmungen pro Gramm 9636 g-kal. Unsicherheit 2—3 g-kal.

Pro Mol bei konstantem Volumen 1234,0 Kal.

„ „ „ „ Druck 1235,2 „

Schmelzwärme (nach Landolt-Börnstein-Roth) von vielen Forschern im Mittel zu 4,5 Kal. pro Mol gefunden. Also

Pro Mol (*flüss.*) Naphthalin bei konst. Druck 1239,7 Kal.

12. *Δ_1-Dihydronaphthalin* (flüssig), $C_{10}H_{10}$ 130,08.

Präparat von Straus. $Kp._{10}$ 89°.

0,41285	169,1	−0,0075	1,5120	4112,4	9961	Vaselin, Deckglas
0,49860	176,3	+0,0025	1,8180	4971,7	9971	Vaselin, Deckglas; neu rektifiziert

Im Mittel pro Gramm 9966 ± 5 bei 20,5°

Pro Mol bei konstantem Volumen 1296,4 Kal.

„ „ „ „ Druck 1297,8 „

13. *Δ_2-Dihydronaphthalin* (fest), $C_{10}H_{10}$ 130,08.

Präparat von Straus. Schmelzp. 24,5—25,0°, bei eingetauchtem Thermometer scharf 23,9°.

0,38550	354,0	−0,0075	1,4830	3845,4	9975	Vaselin, Deckglas
0,47675	512,9	−0,0045	1,8625	4761,1	9987	Vaselin, Deckglas; neu rektifiziert

Im Mittel pro Gramm 9981 ± 6 bei 20,7°

Pro Mol bei konstantem Volumen 1298,3 Kal.

„ „ „ „ Druck 1299,8 „

Schmelzwärme und Erstarrungswärme pro Mol zu 2,9 Kal. bestimmt. Einzelheiten und Methode werden später veröffentlicht.

Digitized by Google

Die Verbrennungswärme pro Mol flüssiger Substanz ist also bei konstantem Druck 1302,7 Kal.

14. *Tetrahydronaphthalin* (flüssig), $C_{10}H_{12}$ 132,10.[1])
Ohne Schutzmaßregeln verbrannt.

a) Präparat von Straus. Kp.$_{17}$ 90,8—91,2°.

0,46565	31,3	+ 0,0015	1,6805	4727,4	10152
0,47955	29,7	+ 0,0040	1,7265	4859,2	10133

[1]) Vom Tetrahydronaphthalin stand uns durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn v. Braun ein drittes Präparat zur Verfügung, das auf ganz anderem Wege, nämlich durch Erhitzen von Phenylbutylchlorid mit Aluminiumchlorid hergestellt war [vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1267 (1912)]. Die erste mit dem Originalpräparat ausgeführte Verbrennung ergab einen, wohl durch einen Fehler gefälschten, abnorm hohen Wert. Da die Brechungsexponenten und die Dichte andere waren als bei den früher untersuchten Präparaten, wurde fraktioniert, wobei es sich ergab, daß das Präparat noch nicht vollkommen homogen war. Die Vorläufe hatten einen anderen, mehr aromatischen Geruch als die Hauptfraktion. Diese näherte sich, namentlich als sie weiter fraktioniert wurde, in ihren physikalischen Eigenschaften immer mehr den früheren Proben von Tetrahydronaphthalin. Die spezifische Verbrennungswärme war 10154—10160, also knapp 2 Promille höher, als früher gefunden, während die Dichte und Brechungsexponenten noch etwas abwichen. Es wurde versucht, das Wesen der Beimengung festzustellen, was auch ziemlich sicher gelang. Es mußte, bei der kleinen Menge jedes Vorlaufs, mit physikalischen Methoden gearbeitet werden. Jede Fraktion wurde optisch untersucht, doch war die violette Wasserstofflinie nicht immer deutlich zu sehen; zur Dichtebestimmung reichte die Substanzmenge nicht aus. Doch ist der Brechungsexponent und die Dispersion für sich analytisch viel wertvoller als die Kombination mit der Dichte (Molekularrefraktion und -dispersion), da sich n und d meist nach entgegengesetzten Seiten ändern und sich diese Unterschiede bei der Bildung der Ausdrücke $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ zum guten Teil wieder herausheben.

Die Verbrennungswärme konnte nur mit einem Gemisch aus beiden Vorläufen bestimmt werden, wobei der zweite Vorlauf erheblich überwog, so daß der Wert nur eine untere Grenze darstellt; dazu kommt, daß versehentlich, obwohl das Gemisch erheblich flüchtiger war als das Tetrahydronaphthalin, ohne Schutzmaßregeln verbrannt wurde; der Geruch der Bombengase zeigte an, daß Substanz der Verbrennung entgangen war. Nach Analogie mit ähnlich

Digitized by Google

b) Präparat von Willstätter. Kp.$_{760}$ 207°.

0,45635	30,2	+ 0,0005	1,6435	4623,7	10132
0,51450	29,8	+ 0,0055	1,8530	5217,3	10141

Im Mittel pro Gramm 10140 ± 5 bei 20,0°.

Pro Mol bei konstantem Volumen 1339,5 Kal.
„ „ „ „ Druck 1341,2 Kal.

siedenden Körpern kann man den hierdurch entstandenen Verlust auf etwa $^1/_2$ Prozent schätzen.

Die folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt die Eigenschaften der verschiedenen Proben und Fraktionen.

Untersuchtes Präparat	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_\beta - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\alpha$	spez. Verbrennungswärme
Präp. v. Willst.	0,9714	1,5441	0,0169	0,0274	10137
„ „ Straus	0,9706	1,5429	0,0164	0,0266	10143
(„ „ Leroux	0,966	1,5402	—	—	10240)
„ „ v. Braun	0,9542	1,5335	0,0157	0,0255	?
Hiervon					
erster Vorlauf .	—	1,5053	0,0142	—	größer als 10250, oder (korr. f. Verlust) gr. als 10300
zweiter Vorlauf .	—	1,5278	0,0153	—	
Hauptfraktion .	0,9631	1,5385	0,0161	0,0260	10154
Hiervon					
Vorlauf	—	1,5328	0,0157	—	—
Hauptfraktion .	0,9663	1,5397	0,0161	0,0260	10160

Da die Beimengung insgesamt etwa 20 Proz. ausmachte, folgt aus der Kombination obiger Zahlen, daß die Eigenschaften der Beimengung folgende sein mußten:

Beimengung . $<0,89$ $<1,50$ $<0,0142$ $<0,024$ erheblich über 10300, wahrscheinlich über 10400, da das verbrannte Gemisch hauptsächlich aus dem größeren *zweiten* Vorlauf bestand.

Hiernach konnte es sich nur um ein alkyliertes Benzol handeln, da die Phenylbutylene höhere Brechung und Zerstreuung und eine spezifische Verbrennungswärme von nur etwa 10300 besitzen. Die obigen Bedingungen erfüllt aber sämtlich das *n-Butylbenzol*, wie folgende Zusammenstellung zeigt, bei der allerdings für die Dispersionen die Zahlen für i-Butylbenzol eingesetzt werden mußten. Das kann, wie ein Vergleich zwischen den beiden Propylbenzolen zeigt, nur wenig ausmachen.

n-Butylbenzol 0,861 1,4936 0,0140 0,0225 etwa 10500.

v. Braun und Deutschs Analyse des Tetrahydronaphthalins (a. a. O.) weist vielleicht ebenfalls auf einen Gehalt an einem wasser-

Digitized by Google

15. *Dekahydronaphthalin*, $C_{10}H_{18}$ 138,14.

Präparat von Willstätter. Kp.$_{768}$ 190,2—190,4°.

0,41355	295,8	+0,0005	1,6900	4489,8	10857	Vaselin, Deckglas
0,42180	252,4	+0,0015	1,7095	4588,4	10878	„ „

Im Mittel pro Gramm 10868 ± 11 bei 19,2°.

Pro Mol bei konstantem Volumen 1501,3 Kal.
„ „ „ „ Druck 1503,9 Kal.

Ehe wir auf das eigentliche Thema eingehen, seien einige kurze Bemerkungen vorausgeschickt, zu denen die vorstehenden Zahlen Anlaß geben.

Interessant ist der Vergleich der beiden Dihydronaphthaline; da das Δ_1-Isomere die Doppelbindung in Konjugation mit dem Benzolring hat, das Δ_2-Isomere nicht, sollte letzteres nach den wohl allgemein angenommenen Anschauungen die größere Verbrennungswärme besitzen. Das ist in der Tat der Fall; wenn man den Wert für das feste Δ_2-Dihydronaphthalin auf den flüssigen Zustand umrechnet, d. h. die Schmelz- oder korrekter die Erstarrungswärme zur Verbrennungswärme hinzuzählt, so ergibt sich ein um 4,9 Kal. größerer Wert als für das unkonjugierte Isomere. Ob diese Zahl etwas zu klein ist, läßt sich nicht sagen, da sich bis jetzt noch keine Normalwerte für den thermischen Einfluß der Konjugation haben aufstellen lassen; dazu reicht das, in einwurfsfreier Beschaffenheit recht schwer erhältliche Material noch nicht aus; auch wird man voraussichtlich je nach der Zahl und Lage der Doppelbindungen im Molekül verschiedene Normalwerte finden. Vor allem ist auch die Symmetrie oder Unsymmetrie des Moleküls

---

stoffreicheren Körper hin. Es scheint also, daß bei der Einwirkung von $AlCl_3$ neben dem Ringschluß auch etwas n-Butylbenzol gebildet worden ist; die Möglichkeit bestätigte uns Herr v. Braun. Das Butylbenzol ist sicher durch Fraktionierung schwer vom Tetrahydronaphthalin ganz zu trennen.

Die obige Identifizierung erweist wieder die Nützlichkeit der physikalischen Methoden bei der Untersuchung kleiner Substanzmengen. Darum die ausführliche Wiedergabe. Roth.

Digitized by Google

zu berücksichtigen, die z. B. in unserem Fall stark mitspielen kann.

Die beiden festen Körper könnten bei den weiteren Diskussionen nicht benutzt werden, wenn nicht ihre Schmelzwärmen bekannt wären; bei dem niedrig schmelzenden Dihydronaphthalin konnte die Erstarrungswärme mühelos, die Schmelzwärme verhältnismäßig leicht bestimmt werden. Da sich beide Größen nur wenig unterscheiden und die geforderte Genauigkeit nicht allzu groß ist, denn es handelt sich nur um eine kleine Korrektur an der großen Verbrennungswärme, sollte man bei der thermischen Untersuchung fester Körper immer versuchen, wenigstens eine von beiden Größen zu messen.

Die oben angegebenen Zahlen kann man unter sich kontrollieren, indem man die Differenzen der Verbrennungswärmen in jeder homologen Reihe berechnet. Völlig konstant ist die Differenz für CH_2 in homologen Reihen verschiedener Körper bekanntlich nicht; die Zahlen schwanken vielmehr zwischen etwa 152 und 157 Kal. Aus unseren Daten ergibt sich für die Benzolreihe im Mittel eine Differenz von 153,5 Kal., für die Cyclohexenreihe eine solche von 154,5 Kal. und für die Cyclohexadienreihe die Differenz 159 Kal. Letzterer Wert ist reichlich hoch; wir halten die niedrigsten Glieder für die sichersten.

Vergleichen wir unsere Daten mit den schon in der Literatur vorhandenen, so ergibt sich, daß unsere Zahlen etwa in der Mitte liegen zwischen den älteren, zum Teil sicher zu kleinen Daten von Stohmann und den neuen Werten von Schmidlin, Zubow und Richards-Jesse. Wie weit die vorhandenen Differenzen auf unvollständiger Verbrennung (bei den ganz flüchtigen Körpern) oder auf Verschiedenheit der Präparate (bei den hydrierten Benzolen) oder auf der Eichung beruhen, ist im einzelnen schwer zu entscheiden; es sei auf die erste Arbeit dieser Sammlung verwiesen.

Alle weiterhin angegebenen Zahlen beziehen sich auf konstanten Druck und genaue Molekulargewichte;

Digitized by Google

alle Werte, auch die von Wrede und Richards, sind nicht auf den luftleeren Raum umgerechnet. Die Zahlen sind der Tabelle 198 im Landolt-Börnstein-Roth entnommen, nur diejenigen von Zubow dessen letzter Zusammenfassung (a. a. O.), wo neues Material aufgeführt ist und einige frühere Daten modifiziert sind.

Tabelle IV. Vergleich mit früher angegebenen Werten.

Substanz	Stohmann letzte Werte	Zubow letzte Werte	Leroux	Andere Forscher[1])	Roth
Benzol	780,3	—	—	R.-J. 784,3	782,3
Tetrahydrobenzol . .	892,8	901,2	—	—	893,7
Cyclohexan	934,2	946,2	—	—	938,5
Toluol	934,4	—	—	Schm. 939,2	935,2
Methyl-1-cyclohexen-1	—	1052,7	—	—	1049,6
Methyl-1-cyclohexen-3	—	1055,3	—	—	—
m-Xylol	1085,0	—	—	R.-J. 1094,3	1089,5
Naphthalin	1234,2	1244,2[2])	1234,5	F.-W. 1235,7 W. 1234,7	1235,2
Δ_1-Dihydronaphthalin	—	—	1314,2	—	1297,8
Tetrahydronaphthalin	—	—	1354,3	—	1341,1
Dekahydronaphthalin	—	—	1504,7	—	1504,0

Gegen Zubow finden wir immer kleinere Zahlen, was bei Cyclohexan und Naphthalin seinen Grund wohl nur in der verschiedenen Art zu eichen haben kann. Die Einzelwerte stimmen bei Zubow untereinander ausgezeichnet; ob manche seiner Präparate vielleicht nicht ganz einwandfrei waren, läßt sich ohne nähere Angaben über Dichte und Brechungsvermögen nicht leicht sagen; doch sei darauf hingewiesen, daß er mitunter bei einander sehr ähnlichen Isomeren, wie bei den Dimethylcyclohexanen, recht erhebliche Abweichungen findet. Bei

[1]) R.-J.: Richards und Jesse; Schm.: Schmidlin; F.-W.: Fischer und Wrede; W.: Wrede.

[2]) Ältere Bestimmung, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 687 (1896).

Digitized by Google

den partiell hydrierten Naphthalinen glauben wir, wie schon S. 151 erwähnt, bessere Präparate als Leroux gehabt zu haben. Die Körper waren und blieben farblos, gaben gute optische Werte, und das Δ_2-Dihydronaphthalin war trotz seines nur wenig über Zimmertemperatur liegenden Schmelzpunktes ganz hart.

Bei den weiteren Vergleichen wollen wir uns nach Möglichkeit auf die Daten eines und desselben Forschers beschränken; wo wir fremde Zahlen heranziehen oder gegen einen Wert gewisse Bedenken haben, werden wir diese nicht ganz sichere Zahl und die mit ihrer Hilfe abgeleiteten Differenzen durch *kursiven Druck* kennzeichnen. Die Daten von Zubow kombinieren wir, da er meist etwas hohe Werte findet, mit den größten, in der Literatur für die Verbrennungswärmen der aromatischen Kohlenwasserstoffe angegebenen Zahlen. Hat er mehrere ähnlich gebaute Isomere untersucht, so nehmen wir, falls nicht eine Zahl ganz herausfällt, das Mittel aus allen Daten.

Systematische Zusammenstellung der Verbrennungswärmen nach einzelnen Gruppen.

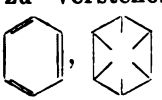
Tabelle V. Kohlenwasserstoffe mit sechs Kohlenstoffatomen (Benzolgruppe).

Verbindung	Stohmann	Diff.	Zubow	Diff.	Roth	Diff.
C_6H_{12}	*934,2*	*41,4*	946,2	45,0	938,5	44,8
C_6H_{10}	892,8	*44,0*	901,2	*58,8*	893,7	—
C_6H_8	*848,8*	*68,5*	*842,4*	*58,1*	—	—
C_6H_6	780,3		*784,3* R.-J.		782,3	

Zu den kursiven Zahlen ist folgendes zu bemerken: Stohmann hat seinen Wert für Cyclohexan wegen der Spärlichkeit des Materials selbst als nicht so sicher wie die anderen bezeichnet; Zubow hat das Benzol nicht untersucht. Unsicher sind ferner beide Zahlen für Dihydrobenzol; doch kann die von Harries und Willstätter-Hatt (a. a. O.) gefundene Verunreinigung des

Digitized by Google

Zelinsky-Zubowschen Präparates durch beigemengtes Cyclohexen nicht erklären, daß Zubow ausnahmsweise eine *kleinere* Verbrennungswärme findet als Stohmann; denn die Beimengung würde den Wert erhöhen, während wir die von Zubow angegebene Zahl eher für zu klein halten. Indessen sind dem nach Zelinsky hergestellten Präparat stets Bromide beigemengt, von denen es nur sehr schwer befreit werden kann (Willstätter-Hatt); dadurch wird die spezifische Verbrennungswärme natürlich stark herabgedrückt; dazu kommt die leichte Oxydierbarkeit und Polymerisierung des Körpers.

Als sicher geht aus der obigen Zusammenstellung folgendes hervor: Die Auflösung der letzten Doppelbindung (Cyclohexen → Cyclohexan) bedingt einen verhältnismäßig kleinen Effekt, der im Einklang mit Stohmann 45 Kal. beträgt.[1]) Stohmanns zweiten Befund, daß die Lösung der ersten Doppelbindung des Benzols thermisch eine unverhältnismäßig große Wirkung hat, halten wir *qualitativ* für sicher. Denn das geht trotz mancher Unsicherheiten im einzelnen aus dem gesamten Zahlenmaterial, auch dem für Säuren hervor und ist auch leicht zu verstehen. Das Benzolsystem, mag man es nun  , oder formulieren, ist eben in sich so gefestigt („verankert"), daß jede Änderung einen abnorm großen Energieaufwand benötigt. Auf die *quantitative* Seite der Frage wollen wir erst später eingehen, wenn wir alles Material diskutiert haben.

---

[1]) Noch geringer scheint der Effekt in aliphatischen Verbindungen zu sein, insofern diese *nicht konjugiert* sind oder überhaupt nur *eine* —C=C-Doppelbindung enthalten. Aus den etwas schwankenden Zahlen folgt als mittlere Differenz der Verbrennungswärmen 36—37 Kal. Nimmt man, wie Stohmann es mitunter tat, konjugierte Körper hinzu, so ergibt sich, wie leicht zu verstehen, ein etwas größerer Wert. Tatsächlich rechnet Stohmann in jenen oft zitierten, klassischen Arbeiten bei *allen* Hydrierungen außer der ersten Hydrierung aromatischer Körper mit 45 Kal.

Digitized by Google

Die Unsicherheit über das Dihydrobenzol macht es fast unmöglich, an dieser Stelle schon etwas über die thermische Wirkung der mittleren Hydrierungsstufe auszusagen. Es ist daher am besten, man läßt fürs erste den unsicheren Faktor Dihydrobenzol ganz aus dem Spiel und vergleicht nur die beiden ersten Hydrierungsstufen *zusammen* mit der letzten. Dann ergibt sich als *sicher*, daß die Einführung der ersten 4 Wasserstoffatome die Verbrennungswärme um erheblich mehr als das Doppelte ändert wie die Einführung der letzten beiden, nämlich um etwa 113 Kal. gegen etwa 45 Kal. Die Stufen sind also energetisch ganz verschieden. Der gleichen Erscheinung begegnen wir in den homologen Reihen.

Tabelle VI. Kohlenwasserstoffe mit sieben Kohlenstoffen (Toluolreihe).

Verbindung	Zubow	Differenz	Roth	Differenz
C_7H_{14}	1103,9		ber. *1093,6*	
		49,9		*44,0*
C_7H_{12}	1054,0		1049,6	
		114,8		114,4
C_7H_8	*939,2* Schm.		935,2	

Wir haben Hexahydrotoluol nicht verbrannt; vorstehende Zahl ist aus der für Cyclohexan und der Differenz 155 für CH_2 berechnet. Die Unsicherheit ist gering, da Zubow, der die Homologen bis zum Methylpropylcyclohexan hinauf untersucht hat, im Mittel 155 Kal. als Differenz zweier benachbarter Zahlen findet. — Für ein Dihydrotoluol liegen unseres Wissens keine Zahlen vor.

Die Einführung der einen Methylgruppe in den Benzolkern macht sich, wie man sieht, kaum bemerkbar. Die Differenzen sind fast die gleichen wie in der Benzolreihe: die ersten zwei Wasserstoffmolekeln erhöhen die Verbrennungswärme um etwa 114 Kal., die letzte nur um etwa 47, während die Zahlen beim Benzol 113 und 45, also innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen waren.

Je mehr Alkyle in den Benzolring treten, desto

Digitized by Google

dürftiger und vor allem inhomogener wird das Material. In der Xylolreihe schwanken die von Zubow bestimmten Verbrennungswärmen für die drei Dimethylcyclohexene um 11 Promille; wir wählen den (übrigens in der Mitte liegenden) Wert für das 1,3-Dimethylderivat, da dieses auch bei den Dienen untersucht worden ist, und kombinieren damit Richards-Jesses Zahl für das *m*-Xylol. Nicht so konsequent können wir bei der Kombination unserer Daten verfahren, wo wir, um nicht durch Vergleich mit Zahlen fremder Autoren größere Fehler hineinzubringen, das 1,3-Dimethylbenzol mit dem 1,4-Dimethyldihydrobenzol und dem Äthyltetrahydrobenzol vergleichen und dazu den berechneten Wert für ein perhydriertes Xylol nehmen. Die Unsicherheit dürfte nicht allzu groß sein; zahlenmäßig läßt sie sich allerdings nur für das Xylol angeben. Das p- und m-Xylol unterscheidet sich thermisch nach Stohmann gar nicht, nach Richards-Jesse um 4 Promille, so daß man die durch die Kombination von nicht direkt vergleichbaren Zahlen entstehende Unsicherheit auf etwa 2 Kal. veranschlagen kann.

Tabelle VII. Kohlenwasserstoffe mit acht Kohlenstoffatomen (Xylolreihe).

Verbindung	Zubow	Diff.	Roth	Diff.
C_8H_{16}	1251,8		*1248,5*	
		44,0		*43,1*
C_8H_{14}	1207,8		1205,4	
		46,8		51,7
C_8H_{12}	1161,0		1153,7	
		66,7		*64,2*
C_8H_{10}	*1094,3*		*1089,5*	
	R. J.			

Die Ähnlichkeit der Differenzen mit den in den beiden vorhergehenden Tabellen abgeleiteten ist schlagend. Wie in der Benzolreihe nimmt die Differenz von oben nach unten deutlich zu; die erste Doppelbindung bedarf zu ihrer Auflösung der größten Energie; zwischen der

Digitized by Google

mittleren und der letzten ist der Unterschied gering; die Auflösung der ersten beiden zusammen ändert die Verbrennung um 114—115 Kal., die Lösung der letzten nur um 44; die früheren Zahlen waren: 113 zu 45 und 114 zu 47.

Für die höheren Homologen wird das Material ganz spärlich. Kombiniert man unsere Zahlen für die beiden höheren, 1,3-substituierten Cyclohexadiene mit den in der Literatur angegebenen Daten für die Benzolderivate (symm. Trimethyl-, Propyl- und i-Propylbenzol bzw. die drei untersuchten Methylpropylbenzole), so ergeben sich folgende Differenzen für die erste Hydrierungsstufe:

in der Reihe mit neun Kohlenstoffatomen		in der Reihe mit zehn Kohlenstoffatomen	
C_9H_{14} 1312,5 (Roth)		$C_{10}H_{16}$ 1472,0 (Roth)	
C_9H_{12} 1251,1	Mittel aus wenig abweich. Einzeldaten von Stohmann und Genvresse.	$C_{10}H_{14}$ 1410,6	wie nebensteh.
Diff. 61,4		Diff. 61,4	

Von einer Heranziehung der Werte für die Perhydroprodukte wollen wir, der weitgehenden Extrapolation halber, absehen.

Ein Überblick über die Zahlen der letzten Tabellen zeigt deutlich, daß die für die gleichen Stufen der Hydrierung gefundenen Differenzen in jeder Reihe ungefähr die gleichen sind, daß das gesamte Zahlenmaterial für die Kohlenwasserstoffe also vergleichbar ist. Scheidet man diejenigen Werte aus, die zu den stärksten Bedenken Anlaß geben, nämlich Stohmanns Cyclohexan und die beiden Werte für Dihydrobenzol, so zeigt es sich, daß die einander entsprechenden Differenzen in jeder Reihe so ähnlich sind, daß es nicht zu gewagt ist, das Mittel zu nehmen, d. h. *Normalwerte für die thermische Wirkung der aufeinander folgenden Hydrierungen* des Benzolringes aufzustellen.

Digitized by Google

Tabelle VIII. Normalwerte.

Zahl der Kohlenstoffatome	Hydrierungsstufe I Kal.	Hydrierungsstufe II Kal.	Hydrierungsstufe I + II Kal.	Hydrierungsstufe III Kal.	Autor
6	—	—	112,5	—	Stohmann
	—	—	116,9	45,0	Zubow
	—	—	111,4	44,8	Roth
7	—	—	114,8	49,9	Zubow
	—	—	114,4	44,0	Roth
8	66,7	46,8	—	44,0	Zubow
	64,2	51,7	—	43,1	Roth
9	61,4	—	—	—	Roth
10	61,4	—	—	—	Roth
Mittel	63,4	49,3	114,0	45,1	

Die beiden letzten Rubriken halten wir für recht zuverlässig, die zweite mit nur zwei Zahlen für die am wenigsten gesicherte. Doch weicht die Summe der ersten beiden Mittel (112,7 Kal.) nur um etwa 1,3 Kal. von der in den anderen Reihen gefundenen Summe (114,0 Kal.) ab. Da letztere Zahl zuverlässiger ist, erhöht man am besten die Einzelwerte ein wenig und erhält durch diesen Ausgleich folgendes Resultat:

Differenz der Verbrennungswärmen für ein konjugiertes Cyclohexadien und die entsprechende aromatische Verbindung: etwa **64 Kal.** (Unsicherheit etwa 2 Kal.).

Differenz der Verbrennungswärmen für ein konjugiertes Cyclohexadien und das entsprechende Cyclohexen: etwa **50 Kal.** (Unsicherheit etwa 3 Kal.).

Differenz der Verbrennungswärmen für ein Cyclohexen und sein Perhydroprodukt: etwa **45 Kal.** (Unsicherheit etwa 1 Kal.)

Die Schätzung der Unsicherheit kann nicht sehr genau sein, dazu spielen zu viel Faktoren mit.

Sinnfälliger ist es wieder, wenn man statt der Differenz der Verbrennungswärmen die daraus zu berechnende Wärmetönung der Hydrierung angibt, eine wohl nur bei der letzten Stufe direkt zu messende Größe. Man findet

Digitized by Google

die Hydrierungswärme, indem man von der Verbrennungswärme des gasförmigen Wasserstoffmoleküls (68,44 Kal. bei Zimmertemperatur und konstantem Druck, auf genaues Molekulargewicht bezogen) die eben berechnete Differenz der Verbrennungswärmen des jeweiligen Ausgangs- und Endprodukts abzieht. Da sich alle Zahlen auf die gleichen Verhältnisse und die gleichen Verbrennungsprodukte (flüssiges Wasser) beziehen, sind sie direkt vergleichbar.

Somit werden bei der ersten Hydrierung im Mittel 4,5 Kal. entwickelt, bei der zweiten 18,5 und bei der letzten 23,5 Kal. Alle drei Reaktionen wären danach exotherm, die erste allerdings außerordentlich schwach.[1])

[1]) Daß bei der erschöpfenden Hydrierung Wärme entwickelt wird, ist qualitativ von Willstätter und Hatt beobachtet worden. Wieland bespricht [Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 486 (1912)] die Hydrierungswärmen aromatischer Stoffe und hält die Reduktion von Benzol, Naphthalin, Anthracen zu ihren Dihydroprodukten, sowie diejenige von Azobenzol zu Hydrazobenzol für *endo*therm. Nach unseren Versuchen ist das — im Gegensatz zu Leroux (s. u.) — bei Naphthalin nicht der Fall: es bleibt eine schwache Wärme*entwicklung*. Über das *Anthracen* liegt unseres Wissens noch kein Versuch vor. Beim *Azobenzol* aber irrt sich Wieland. Die Verbrennungswärmen von Hydrazobenzol und Azobenzol unterscheiden sich nach Petit um 43,5 Kal., nach Lemoult um 44,9 Kal., während die Verbrennungswärme des eingeführten Wasserstoffmoleküls 68,4 Kal. beträgt. Es werden also pro Mol Azobenzol bzw. Hydrazobenzol 23,5 oder 25,0 Kal. entwickelt, und die Reaktion ist sicher stark *exo*therm. Beim Übergang vom Benzol zum Dihydrobenzol wird auch nach Stohmann, der mit dem höheren Berthelotschen Wert für die Verbrennungswärme von Wasserstoff rechnete, noch Wärme entwickelt, allerdings nur eine knappe Kalorie.

Daß die Affinität des Wasserstoffs zu den Kohlenstoff*atomen* in den organischen Verbindungen enorm groß ist, folgt aus der positiven Bildungswärme der einfachen Kohlenwasserstoffe. Um diese aus den Elementen darzustellen, muß man die Wasserstoffmoleküle und die unendlich komplexeren Kohlenstoffmoleküle aufspalten; die Dissoziationswärme des Kohlenstoffs kennt man auch nicht annäherungsweise, die des Wasserstoffmoleküls ist in letzter Zeit zu über 100 Kal. geschätzt worden. Trotz dieser riesigen

Digitized by Google

Während Stohmann annahm, daß die mittelste und letzte Hydrierung gleichwertig wären, finden wir, daß alle drei Wärmetönungen verschieden sind, was übrigens nach unseren heutigen Anschauungen durchaus einleuchtend ist. Bei der mittelsten Hydrierungsstufe wird nicht eine isolierte Doppelbindung gelöst wie bei der letzten Hydrierung, sondern die gelöste Doppelbindung steht mit der verbleibenden in *Konjugation*; denn alle in den Kreis unserer Betrachtungen gezogenen Hexadiene gehören zu der Klasse der „1,3-Diene". Die Verbindungen besitzen also ein gewisses Plus von Stabilität und dementsprechend eine verhältnismäßig kleinere Verbrennungswärme. Sie geben folglich eine größere Differenz der Verbrennungswärmen gegen das Cyclohexen, als dieses gegen die Perhydroverbindung, bei deren Bildung eine *isolierte* Doppelverbindung gelöst wird. Daß die erste Wasserstoffmolekel am schwersten einzuführen ist, ergibt sich ohne weiteres aus den Ausführungen auf S. 165. Denn die dreifache Konjugation und die absolute Symmetrie des Moleküls wirken so stabilisierend, daß das erste Hydrierungsprodukt dem Benzol gegenüber ein höchst labiler Körper ist und wir die abnorme Erhöhung der Verbrennungswärme selbstverständlich finden, ohne sie wie Stohmann durch „Ungleichheit der drei Doppelbindungen" erklären zu müssen.

Wenn die Einführung der verschiedensten Alkyle in den Ring des Benzols die Hydrierungswärmen in den einzelnen Stufen und im Gesamtbetrage so gut wie gar nicht ändert, bringt es wahrscheinlich auch keine grundsätzliche Änderung mit sich, wenn sich zwei orthoständige Alkyle zu einem zweiten Ring zusammenschließen, d. h. wenn das *Tetrahydronaphthalin* entsteht.

Leider haben wir dessen stufenweise Hydrierung

Dissoziationswärmen bleibt bei der Bildung der meisten Kohlenwasserstoffe noch eine *positive* Wärmetönung übrig. Also ist es kaum wunderbar, wenn anscheinend bei *allen* Hydrierungsprozessen Wärmeentwicklung eintritt.

Digitized by Google

noch nicht thermisch verfolgen können; es liegt dafür nur die öfter erwähnte ältere Versuchsreihe von Leroux vor, die für die erste Hydrierung, wie erwartet, einen abnormen Wert gibt. Ist der zweite Ring seinerseits ebenfalls ungesättigt, ist also das *Naphthalin* der Ausgangspunkt der Hydrierungsreihe, so sind die Verhältnisse den bei den monocyclischen Körpern vorliegenden nicht mehr streng analog. Es läßt sich für den Fall nichts Sicheres mehr voraussagen, wenn auch eine prinzipielle Ähnlichkeit erwartet werden darf, nämlich die ungleiche thermische Wirkung der ersten und zweiten Hydrierung.

Die bei fast allen monocyclischen Kohlenwasserstoffen störend hervortretende Schwierigkeit, daß die Hexadiene nicht in unzweifelhaft reinen Proben untersucht werden konnten, fällt nach den neuesten Untersuchungen bei der Naphthalinreihe fort; denn die von uns verbrannten Dihydronaphthalinproben, deren eine trotz der Nähe des Schmelzpunktes ganz hart war, dürfen sicher als rein angesehen werden, ebenso die beiden Tetrahydronaphthalinproben, die sich im Gegensatz zu dem Leroux'schen Präparat nicht an der Luft gelb färbten.

Tabelle IX. Verbrennungswärmen von Naphthalin und seinen Hydroderivaten.

Formel	Leroux	Differenz	Roth	Differenz
$C_{10}H_{18}$	1504,7		1504,0	
		41,0		—
$C_{10}H_{16}$	1463,7		—	
		42,7		—
$C_{10}H_{14}$	1421,0		—	
		66,7		—
$C_{10}H_{12}$	1354,3		1341,1	
		40,1		43,1 (konjug.)
$C_{10}H_{10}$	1314,2		1298,0	
		75,2 (flüssig)		58,3 (flüss.)
$C_{10}H_8$	1239,0		1239,7	

Digitized by Google

Daß die Endglieder beider Versuchsreihen übereinstimmen, während die beiden gemeinsamen Mittelglieder erhebliche Differenzen aufweisen, ist schon erwähnt. Wir müssen zunächst unsere Präparate für einheitlicher und darum unsere Daten für richtiger halten. Der Sinn der Abweichungen geht dahin, daß den Leroux schen Präparaten jeweils höhere Hydrierungsprodukte beigemischt sein könnten; beim Tetrahydroderivat ist auch Dichte und Brechungsvermögen niedriger als bei unseren beiden Präparaten, was damit ebenfalls seine Erklärung fände.

Wichtig ist, daß sich nach unseren Zahlen für die Hydrierung des *zweiten* Ringes ungefähr derselbe Gesamteffekt ergibt wie bei den monocyclischen Kohlenwasserstoffen: dort im Mittel 159 Kal., hier nach unseren Zahlen 163 Kal. (nach Leroux nur 150), ferner daß entsprechend unserer Vermutung auch im *ersten* Ring die beiden Hydrierungsstufen in der erwarteten Richtung *ungleichartig* sind. Über die quantitative Seite kann man sich vorläufig nur weniger bestimmt äußern. Sowohl der von Leroux wie der von uns erhaltene Wert für den thermischen Einfluß der ersten Hydrierung weichen von dem Normalwert für die monocyclischen Kohlenwasserstoffe 64 Kal. ab, aber die Abweichungen gehen nach verschiedenen Richtungen, Leroux findet 11 Kal. mehr, wir 6 Kal. weniger. Danach würde die erste Hydrierung, wenn man die Zahl des französischen Forschers annimmt, deutlich *endo*therm sein, denn es würden 7 Kal. gebunden werden; nach unserer Zahl würden 10 Kal. *entwickelt* werden. Da nach den bisherigen Forschungen die Hydrierung nie bei der ersten Stufe stehen bleibt, ist die im Prinzip sehr einfache *direkte* Entscheidung zwischen den beiden Werten nicht möglich. Aber vielleicht kann sie auf einem kleinen Umweg erbracht werden. Nach Wieland[1]) zerfällt Dihydronaphthalin in Lösung beim Schütteln mit Palladium-Schwarz von selbst in Naphthalin und Tetra-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 486, 491 (1912).

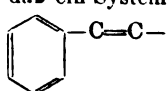
Digitized by Google

hydronaphthalin. Wenn die Lösungswärmen aller drei Flüssigkeiten gleich sind, was annähernd der Fall sein dürfte, werden nach Leroux bei dem Zerfall von zwei Molen Dihydronaphthalin 35 Kal. entwickelt, nach unseren Zahlen nur die Hälfte, 15 Kal. Die Werte sind so verschieden, daß eine calorimetrische Verfolgung der Umsetzung eine Entscheidung herbeiführen könnte, vorausgesetzt, daß die Umsetzung bei Zimmertemperatur rasch und annähernd quantitativ verläuft. Solange die Entscheidung nicht getroffen ist und für die Hydrierung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen nicht mehr Material vorliegt, kann man mit *Sicherheit* nur aussagen, daß die beiden Stufen wie beim Benzol und seinen Alkylderivaten in der Weise thermisch verschieden sind, daß das erste Wasserstoffmolekül viel schwieriger einzuführen ist als das zweite, daß also stets die Dihydroderivate erheblich labiler sind als die Tetrahydroprodukte.[1]) Die chemischen Eigenschaften stehen also mit den Verbrennungswärmen vollständig in Einklang.

Zusammenfassung.

Es werden die Verbrennungswärmen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Hydrierungspro-

---

[1]) An sich halten wir es übrigens für wahrscheinlich, daß tatsächlich, wie wir fanden, die Einführung des ersten Wasserstoffmoleküls in das Naphthalin die Verbrennungswärme um *weniger* ändert als beim Benzol. Denn dies würde bedeuten, daß ein System mit einer „aktiven" Konjugation am Benzolring  stabiler ist als ein solches mit endocyclischer Konjugation . Nun sind aber das Styrol und seine höheren Homologen und ebenso das Dihydronaphthalin im Verhältnis zu dem äußerst unbeständigen Dihydrobenzol und seinen gleichfalls leicht veränderlichen Homologen leidlich beständige Körper. Dieser Unterschied würde in den von uns gefundenen Differenzen der Verbrennungswärmen entsprechenden Ausdruck finden.

Digitized by Google

dukten gemessen; von den beiden Dihydronaphthalinen hat das konjugierte Isomere eine um 5 Kal. kleinere Verbrennungswärme als das unkonjugierte, wenn man bei letzterem mit Hilfe der Erstarrungswärme, die bestimmt wurde, auf den flüssigen Zustand umrechnet.

Eine Diskussion des gesamten jetzt vorliegenden Materials ergibt, daß das von Stohmann aufgestellte Hydrierungsgesetz nicht *allgemein* gültig sein kann. Es gilt aber in einer gegen die ursprüngliche Fassung etwas veränderten Form, so weit Zahlen vorliegen, für Benzol und Alkylbenzole (bis zum Methylpropylbenzol).

Die Verbrennungswärme des aromatischen Kohlenwasserstoffs und seines konjugierten Dihydroproduktes unterscheiden sich um etwa 64 Kal., die des konjugierten Dihydroderivats und des entsprechenden Cyclohexens um etwa 50 Kal., die des Cyclohexens und des Perhydroproduktes um 45 Kal., während in nicht konjugierten aliphatischen Verbindungen die Differenz der Verbrennungswärmen des hydrierten und nicht hydrierten Produktes nur etwa 37 Kal. ist. Die Hydrierungswärmen sind für aromatische Verbindungen in der ersten Stufe etwa + 4,5 in der zweiten etwa + 18,5, in der letzten Stufe + 23,5 Kal., in nicht konjugierten aliphatischen Verbindungen etwa + 31,5 Kal. Die Hydrierungen scheinen sämtlich *exo*therm zu sein.

Beim Naphthalin ändert ebenfalls die Einführung des ersten Wasserstoffmoleküls die Verbrennungswärme am stärksten, für die Hydrierung des zweiten Ringes gelten vielleicht die oben für die Benzole abgeleiteten Einzelzahlen, jedenfalls ist die Gesamthydrierungswärme des zweiten Ringes dieselbe wie die des Benzolringes.

Digitized by Google

Über Imidazole in der Anthrachinonreihe;

von *Alfred Schaarschmidt*,
experimentell bearbeitet mit *H. Leu*.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Technisch-Chemischen Institut der Königl. Tech. Hochschule zu Berlin.)

(Eingelaufen am 12. November 1914.)

I. Allgemeiner Teil.

Führt man in 1- oder 2-Aminoanthrachinon *basische* Gruppen, z. B. Aminogruppen, ein, und zwar in den gleichen Benzolkern, in dem sich die erste Aminogruppe befindet, so erhält man Diaminoderivate, die sich von den Ausgangsmaterialien durch ihre intensivere Färbung auszeichnen. Aus dem roten 1-Aminoanthrachinon erhält man über die entsprechenden Nitroderivate die intensiv violett gefärbten 1,2- und 1,4-Diaminoanthrachinone, während das braungelbe 2-Aminoanthrachinon in gleicher Weise neben 1,2-Diaminoanthrachinon das rote 2,3-Diaminoanthrachinon liefert.[1])

Im Gegensatz zu dieser beträchtlichen Farbvertiefung steht die durch Einführung von Halogenen, also indifferenten *sauren* Gruppen, hervorgerufene Aufhellung der Farbe der beiden Aminoanthrachinone, wenn auch hier die Farbenunterschiede weit weniger augenfällig sind. Substituiert man dagegen Wasserstoffe der Aminogruppe durch saure Reste, wie Acetyl oder Benzoyl, so tritt beträchtliche Aufhellung ein, und gleichzeitig erhalten die entstehenden Produkte Küpenfarbstoffcharakter.

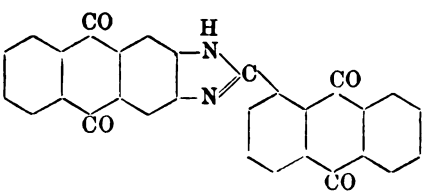
Den hier beschriebenen Versuchen nun lag folgende Absicht zugrunde. Erstens sollte festgestellt werden, welche Farbenunterschiede auftreten bei Überführung der intensiv gefärbten o-Diaminoanthrachinone in ent-

[1]) D. R. P. 167410, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Digitized by Google

sprechende Imidazolderivate, wobei also infolge Bildung des Imidazolringes dem Molekül ein sowohl *saurer* als auch *basischer* Charakter zugleich verliehen würde. Ferner sollte untersucht werden, in welcher Weise allgemein der Imidazolring die Affinität der Leukokörper von Anthrachinonimidazolen beeinflußt.

Es wurde nämlich gefunden, daß sich o-Diaminoanthrachinone in äußerst glatter Weise in Imidazolderivate überführen lassen, wenn man sie mit Carbonsäuren in wasserabspaltenden Mitteln, wie konz. Schwefelsäure, erhitzt.[1]) Es hat sich dann weiter gezeigt, daß man bei dieser Kondensation die Carbonsäuren vorteilhaft durch die entsprechenden Säurenitrile ersetzen und Verseifung des Nitriles und Kondensation zum Imidazol in einer Operation durchführen kann.[2]) Dies ist besonders bei der Darstellung der hochmolekularen Anthrachinonimidazole, z. B. bei der Darstellung des Imidazoles folgender Formel



von Wert, da die Anthrachinon-1-carbonsäure über das entsprechende Nitril bequem darstellbar ist. Die gleichen Imidazole erhält man, wenn man an Stelle der Carbonsäuren die entsprechenden Aldehyde oder ω-Dihalogen-2-methylanthrachinone mit den o-Diaminoanthrachinonen kondensiert. Diese von Isler[3]) in der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik zuerst dargestellten ω-Dihalogen-2-methyl-

---

[1]) D. R. P. 251480 (Schaarschmidt).

[2]) Vgl. auch diese Annalen **405**, 95 (1914): Schaarschmidt, „Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone".

[3]) D. R. P. 216715. Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik (Isler); vgl. auch O. Fischer, J. pr. Ch. **79**, 555 (1909).

Digitized by Google

anthrachinone gehen, wie Isler[1]) weiter gefunden hat, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in die entsprechenden Aldehyde über. Auch hier findet also, ähnlich wie beim Anthrachinon-1-nitril, die Verseifung des ω-Dihalogen-2-methylanthrachinons und die Kondensation des Verseifungsproduktes zum Imidazol in einer Operation statt. Außerdem wirkt die Schwefelsäure unter den gegebenen Bedingungen auf das zunächst entstehende Dihydroimidazol oxydierend. Die Kondensation zu den Imidazolen geht übrigens bei Verwendung der ω-Dihalogen-2-methylanthrachinone mit besonderer Leichtigkeit vor sich, und zwar tritt Abspaltung von Halogenwasserstoff und Imidazolbildung schon ein unter Bedingungen, unter denen die ω-Dihalogen-2-methylanthrachinone für sich allein noch nicht verseift werden. So kann man die Kondensation von ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon mit 1,2- oder 2,3-Diaminoanthrachinon bereits in 75 prozentiger Schwefelsäure glatt durchführen. Auch hierbei findet gleichzeitig Oxydation zum Imidazol statt. Offenbar wird das ω-Dihalogen-2-methylanthrachinon in diesem Falle gar nicht erst verseift, sondern unmittelbar mit dem o-Diaminoanthrachinon unter Abspaltung von Halogenwasserstoff kondensiert. Die beim Arbeiten in Schwefelsäure nicht isolierbaren Dihydroimidazole sind, wie inzwischen durch ein Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik[2]) bekannt geworden ist, leicht darstellbar bei Anwendung milder wirkender Kondensationsmittel, wie Pyridin. Sie sind sehr unbeständig und gehen bereits beim Erwärmen mit Nitrobenzol über 120° oder Schwefelsäure in die Imidazole über.[3])

[1]) D. R. P. 174984. Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik (Isler); vgl. auch Amerik. P. 828741.

[2]) D. R. P. 261737. Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Engl. P. 17137 (1911).

[3]) Das Patent 264290 (Bayer) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Anthrachinondihydroimidazols durch Kondensation von o-Diaminoanthrachinonen mit Ketonen, wie Aceton, Benzophenon und Anthron.

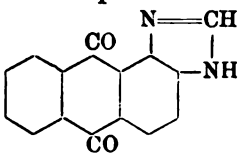
Digitized by Google

Es wurden folgende Verbindungsreihen dargestellt:

A: Imidazole, in denen die beiden Stickstoffatome direkt mit dem Anthrachinonrest verbunden sind:[1])

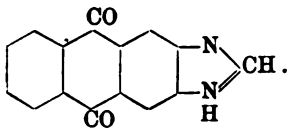
1 und 2: Anthrachinonimidazole bzw. Phtaloylbenzimidazole der Formel

I



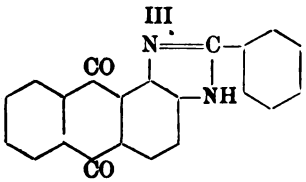
und

II



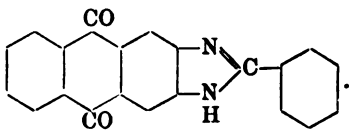
3 und 4: Phenylderivate der Anthrachinonimidazole unter *a* und *b* von der Formel

III



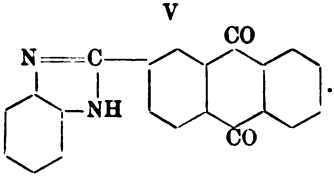
und

IV



B: Imidazole, in denen der Anthrachinonrest mit keinem der beiden Imidazolstickstoffatome in unmittelbarer Verbindung steht, vom Typus

V



C: Imidazole, die zwei Anthrachinonreste enthalten, von denen der eine an beide Stickstoffatome des Imidazolringes gebunden ist, während der andere in μ-Stellung sich befindet, wie folgende Formeln zeigen:[2])

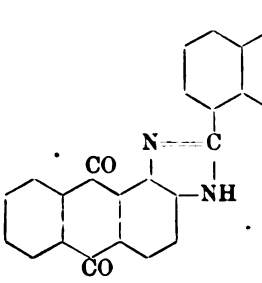
---

[1]) Vgl. dazu auch die D. R. Patente 238981, 238982 und 247246 (Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co). In diesen Annalen **399**, 332 (1913) (Ullmann) ist das entsprechende μ-Oxy-3-brom-1,2-anthrachinonimidazol beschrieben und in Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1807 (1913) (Ullmann) ein μ-Methyl-1,2-anthrachinonimidazol.

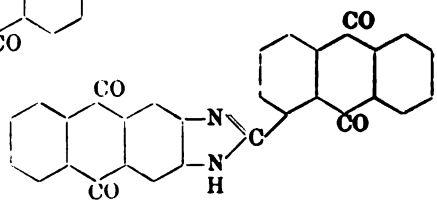
[2]) Vgl. auch D. R. P. 251480 (Schaarschmidt).

Digitized by Google

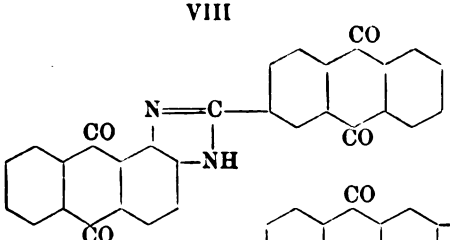
VI



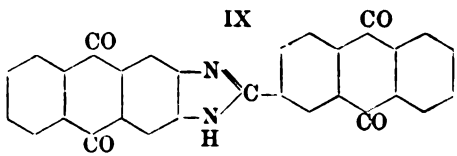
VII



VIII

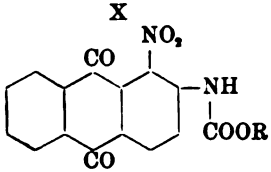


IX

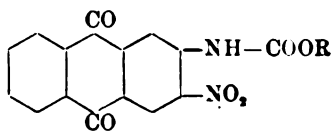


Die hier verwendeten o-Diaminoderivate wurden nach einem Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken[1]) aus 2-Aminoanthrachinon dargestellt. Das 2-Aminoanthrachinon wird zu diesem Behufe in das Urethan übergeführt und das letztere mononitriert, wobei ein Gemenge von 1- und 3-Nitro-anthrachinon-2-urethan resultiert (vgl. folgende Formeln X und XI).

X



XI



Infolge der leichteren Löslichkeit der 1-Nitro-Verbindung in Nitrobenzol lassen sich die beiden Isomeren

[1]) D. R. P. 167410.

Digitized by Google

bequem trennen und werden dann für sich entacidyliert und durch Reduktion in das entsprechende 1,2- und 2,3-Diaminoanthrachinon übergeführt.

Die Kondensation zu den Imidazolderivaten wird, wie erwähnt, in Schwefelsäure oder Eisessig durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß die Bildung der Imidazole (siehe Formeln VIII und IX) aus 1,2- bzw. 2,3-Diaminoanthrachinon und 2-Anthrachinon-carbonsäure, -aldehyd bzw. ω-Dichlor-2-methylanthrachinon quantitativ verläuft, während die Kondensation der o-Diaminoanthrachinone mit der 1-Anthrachinon-carbonsäure oder deren Nitril bedeutend langsamer und unvollständiger verläuft, was offenbar auf sterische Ursachen zurückzuführen ist (vgl. Formeln VI und VII).

Die Löslichkeit der hochmolekularen Imidazole ist selbst in siedendem Nitrobenzol gering. Die 2,3-Derivate sind immer schwerer löslich als die entsprechenden 1,2-Isomeren. Die größere Löslichkeit der 1-Derivate, verglichen mit der Löslichkeit der 2-Derivate, ist in der Anthrachinonreihe eine allgemeine Erscheinung. Daher sind auch die Imidazole aus der 1-Anthrachinoncarbonsäure etwas leichter löslich als die aus der 2-Anthrachinon carbonsäure erhaltenen.

Bezüglich der *Farbe und Affinität* der neuen Imidazolderivate zur Pflanzenfaser hat sich herausgestellt, daß mit dem Übergang der o-Diaminoanthrachinone in die beiden einfachsten Anthrachinonimidazole (Formeln I und II) die intensive Färbung der o-Diamine fast völlig aufgehoben wird. Die beiden Körper sind schwach gelb gefärbt, und ihre Leukokörper besitzen keine Affinität zur Pflanzenfaser. Dagegen sind die Phenylsubstitutionsprodukte (siehe Formeln III und IV) gelb gefärbt und erzeugen aus der Küpe auf Baumwolle gelbe Färbungen: dabei ist zu bemerken, daß das 2,3-Isomere (Formel IV) schwächer gefärbt ist als das 1,2-Isomere (Formel III). Ganz ähnliche Eigenschaften zeigt das isomere Kondensationsprodukt aus Anthrachinon-2-aldehyd und o-Phenylen-

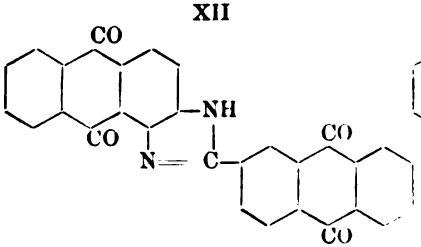
Digitized by Google

diamin (Formel V), es erzeugt ebenfalls gelbe Färbungen auf Baumwolle.

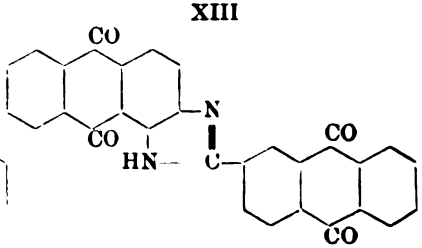
Ausgesprochenen Charakter von Küpenfarbstoffen nun zeigen die unter *C* beschriebenen Imidazole aus 1,2- bzw. 2,3-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-aldehyd, -carbonsäure bzw. ω-Dichlor-2-methylanthrachinon, während wiederum die mit Anthrachinon-1-carbonsäure oder dem entsprechenden Nitril erhaltenen Imidazole schwächere Färbungen liefern (Formeln VI bis IX).

In den 2,3-Derivaten sind beide Stickstoffatome gleichwertig, während sie in den 1,2-Isomeren völlig verschieden voneinander sind und dementsprechend die Bildung zweier, virtuell tautomerer Formen (Formeln XII und XIII) ermöglichen. Welche von beiden For-

XII

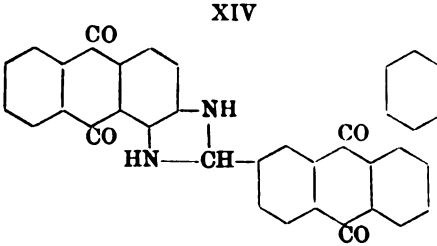


XIII

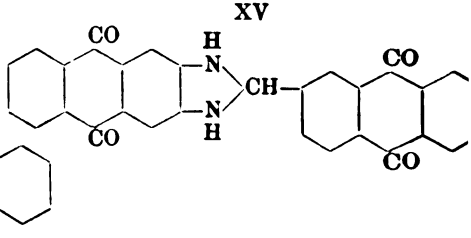


men die bevorzugte ist, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Ein wie bedeutender Einfluß jedoch einer in 1-Stellung befindlichen NH-Gruppe im Anthrachinonrest zukommt, geht aus dem bedeutenden Farbenunterschied hervor, den die beiden Dihydroimidazole (Formeln XIV und XV) aufweisen. Das 1,2-Derivat ist violett gefärbt, während das 2,3-Isomere orange Farbe besitzt, aus der Küpe erhält man auf Baumwolle entsprechende Färbungen.

XIV



XV



Digitized by Google

Aus diesem Grunde und mit Rücksicht darauf, daß beim Übergang des blauen Indanthrens, welches ein 1,2,1′,2′-Dihydroazin der Anthrachinonreihe vorstellt, in das gelbe Azin ebenfalls ein bedeutender Farbenumschlag stattfindet, dürfte dem Imidazol aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-carbonsäure die Formel XII zukommen.

Die *Basizität* der Anthrachinonimidazole nimmt mit steigendem Molekulargewicht rasch ab. Während sich die Imidazole der Formel I und II noch in wäßriger Mineralsäure lösen, sind bereits die Phenylderivate (Formeln III und IV) dazu nicht mehr befähigt. Man kann jedoch die Salzbildung auch bei den hochmolekularen Gliedern mit zwei Anthrachinonresten im Molekül noch deutlich verfolgen, wenn man diese Imidazole in konz. Schwefelsäure löst und die Lösung darauf langsam mit Wasser verdünnt. Es fällt dabei immer zuerst bei mäßiger Verdünnung ein weißer Niederschlag des Sulfates der Base, der sich bei Zusatz von mehr Wasser unter Hydrolyse in das gelbgefärbte freie Imidazol umwandelt.

Demgegenüber scheinen die *sauren Eigenschaften* der Anthrachinonimidazole mit steigendem Molekulargewicht und Zunahme der Anzahl der Anthrachinonketogruppen ausgeprägter zu werden. Die frisch aus schwefelsaurer Lösung gefällten Imidazole mit zwei Anthrachinonresten im Molekül oder deren frisch hergestellte Färbungen zeigen beim Eintragen in verdünnte Alkalien einen Farbenumschlag von gelb nach braunorange unter Bildung der in Wasser unlöslichen Alkalisalze. Dieser Farbenumschlag ist in ganz verdünntem Alkali beständig und geht erst beim Waschen mit Wasser wieder zurück.

Die Widerstandsfähigkeit der Anthrachinonimidazole gegen chemische Agenzien ist groß. Alkalische Reduktionsmittel greifen nur die Anthrachinoncarbonyle an, der Imidazolring wird dabei nicht verändert. Das geht schon daraus hervor, daß die aus der Küpe erhaltenen Färbungen

Digitized by Google

die Farbe der Ausgangsmaterialien zeigen. Würde nämlich der Imidazolring in der Küpe ebenfalls reduziert, so müßten beispielsweise die Anthrachinonimidazole der Formeln VIII und IX die violetten bzw. orangen Färbungen der Anthrachinondihydroimidazole (Formeln XIV und XV) liefern. Oxydationsmittel, wie Hypochlorite oder Bromwasser, sind ohne Einfluß auf die Imidazolderivate.

II. Experimenteller Teil.

(Bearbeitet mit *H. Leu.*)

Darstellung von 1,2- und 2,3-Diaminoanthrachinon.[1])

200 g 2-Aminoanthrachinon wurden mit 120 g Chlorkohlensäureester in 2 kg Nitrobenzol eine Stunde am Rückflußkühler gelinde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wurde das Anthrachinon-2-urethan abgesaugt und mit Aceton gewaschen; es wurden 230 g Urethan erhalten. Zur Nitrierung wurden von letzterem 200 g in 2 kg Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte gelöst und zu dieser Lösung bei einer Temperatur von — 5 bis 0° eine Mischung von 71 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 500 g Schwefelsäuremonohydrat langsam eingerührt. Nach dem Eintragen wurde noch 2 Stunden bei etwa 0° gerührt und dann in etwa 12 Liter Wasser unter Zugabe von Eis bei etwa 0° eingerührt. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen erhielt man 227 g des Gemisches von 1-Nitro- und 3-Nitroanthrachinon-2-urethan. Das Gemisch wurde zur Trennung der beiden Isomeren in 1700 g siedenden Nitrobenzols gelöst, und die Lösung der Krystallisation überlassen. Es hatten sich beim Stehen in der Kälte 110 g 3-Nitro-2-anthrachinonurethan (siehe Formel XI) abgeschieden. Dieses letztere wurde abgesaugt, mit Aceton gewaschen und durch einstündiges Erhitzen in einer Mischung von

[1]) Vgl. D. R.-P. 167140 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).

Digitized by Google

1 kg Schwefelsäure und 100 ccm Wasser auf 110° verseift zu 2-Amino-3-nitroanthrachinon, welches, nach dem Eintragen der schwefelsauren Lösung in Wasser, filtriert und gewaschen und in etwa 600 ccm Wasser mit 120 g Schwefelnatrium durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade in das ziegelrote 2,3-Diaminoanthrachinon übergeführt wurde. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das 2,3-Diaminoanthrachinon schmilzt noch nicht bei 320°; es ist nahezu chemisch rein und wurde für die Kondensation zu den Imidazolen ohne weitere Reinigung benützt.

Die Mutterlauge des 3-Nitro-2-anthrachinonurethans wurde nun zur Fällung des 1-Nitro-2-anthrachinonurethans unter Rühren mit Ligroin versetzt. Man erhielt etwa 80 g Niederschlag, der mit entsprechenden Mengen Schwefelsäure und Schwefelnatrium, wie beim 3-Nitroderivat angegeben ist, in das blauviolette 1,2-Diaminoanthrachinon übergeführt wurde. Die Ausbeute ist etwas geringer als beim 2,3-Isomeren. Das Rohprodukt wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert und liefert dabei bräunlichviolette Nädelchen vom Schmelzp. 301° (unkorr.).

A. Anthrachinonimidazole aus o-Diaminoanthrachinonen und Ameisen- bzw. Benzoesäure.

1. *Anthrachinon-1,2-imidazol aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Ameisensäure* (Formel I).

0,8 g 1,2-Diaminoanthrachinon werden mit 8 g konz. Ameisensäure 2 Stunden zum Sieden am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs rote Lösung wird dabei fast farblos. Bei allmählichem Zusatz von 30 ccm Wasser scheidet sich das Imidazol in Form brauner Flocken aus, die abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert werden. Man erhält schwach gelb gefärbte Kryställchen, die bei 300° noch nicht schmelzen. Die Ausbeute beträgt 80 Proz. der Theorie. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, die Küpe gelbrot gefärbt. Baumwolle wird aus der Küpe nicht angefärbt.

Digitized by Google

0,1426 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 24° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_8O_2N_2$ (248)	Gef.
N	11,30	10,86

2. *Anthrachinon-2,3-imidazol aus 2,3-Diaminoanthrachinon und Ameisensäure* (Formel II).

Man verfährt wie bei der Darstellung des 1,2-Isomeren unter Verwendung von 2,3-Diaminoanthrachinon. Beim Erkalten der ameisensauren Lösung scheidet sich das Anthrachinon-2,3-imidazol als bräunlichgelber krystallinischer Niederschlag ab, der aus Eisessig krystallisiert wurde; die erhaltenen gelblichen Kryställchen schmelzen noch nicht bei 305°. In konz. Schwefelsäure löst sich das Imidazol mit gelber Farbe. Verreibt man das Produkt mit konz. Salzsäure, so erhält man bei Zugabe von Wasser eine Lösung des Chlorhydrates, die beim Versetzen mit Natronlauge das orangegelbe, schwer lösliche Natriumsalz des Imidazoles abscheidet. Die Küpe des Imidazoles ist rotbraun und besitzt keinerlei färberische Eigenschaften.

0,1108 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_8O_2N_2$ (248)	Gef.
N	11,30	11,10

3. *μ-Phenyl-1,2-anthrachinonimidazol* (Formel III).

Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen von 1,2-Diaminoanthrachinon und Benzoesäure in konz. Schwefelsäure bei 150—160° entstehend. In sehr reiner Form erhält man dieses Imidazol bei zwei- bis dreistündigem Kochen von 1 Tl. 1,2-Diaminoanthrachinon mit 10 Tln. Benzoylchlorid. Der beim Erkalten sich ausscheidende gelbe Niederschlag ist analysenrein. Der Schmelzpunkt liegt bei 271°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und gibt beim Verdünnen mit Wasser zunächst einen schwach gelben, bei weiterem Verdünnen einen gelb werdenden Niederschlag. Die Küpe ist bräunlichrot und erzeugt auf Baumwollfaser eine orangegelbe Färbung, die bei der Oxydation rein

Digitized by Google

gelb wird. Mit Natronlauge schlägt diese Färbung nach orange um, in viel Wasser oder mit Säuren findet wieder Umschlag nach gelb statt.

0,1219 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 23° und 761,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2N_2$ (324)	Gef.
N	8,64	8,43

4. *μ-Phenyl-2,3-anthrachinonimidazol* (Formel IV).

Dieses Imidazolderivat entsteht sowohl beim Erhitzen der konz. schwefelsauren Lösung äquimolekularer Mengen von Benzoesäure und 2,3-Diaminoanthrachinon als auch beim Kochen des letzteren mit Benzoylchlorid. Zur Reindarstellung wurde genau wie bei der Darstellung des 1,2-Isomeren unter 3. verfahren. Das erhaltene gelbgefärbte Imidazol ist bedeutend schwerer löslich als das Isomere. Es schmilzt noch nicht bei 305°. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert. In konz. Schwefelsäure löst sich das Imidazol mit gelber Farbe. Bei Zugabe von Wasser zur schwefelsauren Lösung fällt zunächst ein weißer Niederschlag des Sulfates der Base, der bei starker Verdünnung unter Hydrolyse gelb wird. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist blau gefärbt und erzeugt auf Baumwolle schwach gelbe Färbungen, die mit Natronlauge nach orangegelb umschlagen.

0,0679 g gaben 5,00 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2N_2$ (324)	Gef.
N	8,64	8,56

B. *μ-β*-Anthrachinonylbenzimidazol aus o-Phenylendiamin und 2-Anthrachinonaldehyd (Formel V).[1])

Man schlämmt 0,8 g 2-Anthrachinonaldehyd in etwa 40 ccm Eisessig auf und erhitzt nach Zugabe der alkoholischen Lösung von 0,4 g o-Phenylendiamin etwa $^1/_2$ Stunde zum Sieden. Nach Zugabe von 3 ccm Wasser zur heißen

[1]) Ein *μ*-Methylsubstitutionsprodukt des Isomeren von der Formel:

Digitized by Google

Lösung läßt man erkalten und erhält das Imidazol in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages, der aus Eisessig umkrystallisiert wird. Das Imidazol schmilzt noch nicht bei 300°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe. Diese Lösung gibt beim Versetzen mit wenig Wasser einen weißen, mit mehr Wasser einen gelben Niederschlag. Die Küpe ist braun und färbt Baumwolle gelb.

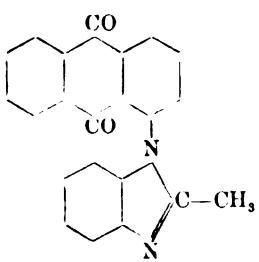
0,1252 g gaben 9,0 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2N_2$ (324)	Gef.
N	8,64	8,38

C. Imidazole aus o-Diaminoanthrachinonen und Carbonsäuren, Nitrilen, Aldehyden und ω-Dihalogen-2-methylderivaten des Anthrachinons.

1. *μ-α-Anthrachinonyl-1,2-anthrachinonimidazol aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-1-carbonsäure* (Formel VI).

Man erhitzt in 30 g konz. Schwefelsäure je 1,3 g Anthrachinon-1-carbonsäure und 1,2-Diaminoanthrachinon 6 Stunden auf 160—170°. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, wäscht neutral und trocknet. Das erhaltene Pulver liefert nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol unter Zusatz von Tierkohle ein grünlichgelbes Krystallpulver, welches bei 300° noch nicht schmilzt. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist rot und erzeugt auf Baumwolle schwach gelbe Färbungen.



hat Ullmann, diese Annalen 380, 332 (1911), beschrieben. Dies Imidazolderivat besitzt, trotzdem es gelbgefärbt ist, keinerlei Affinität zur Faser.

Digitized by Google

In Schwefelsäure löst sich das Imidazolderivat mit grünlichgelber Farbe. Diese Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser einen weißen Niederschlag des Imidazolsulfates ab, der sich bei weiterer Verdünnung unter Hydrolyse gelb färbt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 85 Proz. der Theorie.

0,1096 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 22° und 760,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6,16	6,12

2. *μ-α-Anthrachinonyl-2,3-anthrachinonimidazol aus 2,3-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-1-carbonsäure* (Formel VII).

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des unter 1. beschriebenen Imidazols unter Verwendung von 2,3-Diaminoanthrachinon. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Nitrobenzol zweimal umkrystallisiert. Es resultieren intensiv gelb gefärbte Kryställchen, die bei 300° noch nicht schmelzen. Aus roter Küpe erhält man gelbe Färbungen auf Baumwolle. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb und scheidet beim Verdünnen mit Wasser erst das weiße Imidazolsulfat, dann das gelbe freie Imidazol ab.

0,1119 g gaben 6,0 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6,16	6,22

3. *Imidazol aus 2,3-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-1-nitril* (Formel VII).

1,1 g Anthrachinon-1-nitril werden mit 1,1 g 2,3-Diaminoanthrachinon in 25 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stunden lang auf 170° erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Nitrobenzol krystallisiert und ist völlig identisch mit dem unter 2. erhaltenen Imidazol.

0,1116 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 22,5° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6,16	6,03

Digitized by Google

4. *μ-β-Anthrachinonyl-1,2-anthrachinonimidazol aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-carbonsäure* (Formel VIII).

Eine innige Mischung von 2,5 g Anthrachinon-2-carbonsäure und 2,4 g 1,2-Diaminoanthrachinon wird mit 40 g Schwefelsäure von 96 Proz. 2 Stunden im Ölbad auf 150—160° (Außentemperatur) erhitzt, wobei sich die anfangs rote Lösung braun färbt. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, filtriert und wäscht den erhaltenen bräunlichgelben Niederschlag erst mit heißem Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak aus und trocknet. Man erhält 4,5 g (also in fast theoretischer Ausbeute) Imidazol in Form eines bräunlichgelben Pulvers. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auch in der Hitze sehr wenig löslich. Man krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol, wovon die hundertfache Menge nötig ist, und erhält das reine Imidazol in schönen gelben Nädelchen, die erst mit Nitrobenzol und dann mit Alkohol gewaschen werden. Das Imidazol schmilzt noch nicht bei 310°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, bei Zusatz von Wasser erhält man zunächst einen weißen Niederschlag von Imidazolsulfat, der bei weiterer Verdünnung unter Dissoziation in das freie, gelbgefärbte Imidazol übergeht. Filtriert und wäscht man diesen Niederschlag säurefrei, so schlägt die gelbe Farbe des Imidazols beim Übergießen mit verdünnter Natronlauge in intensiv orangerot um, ohne daß etwas in Lösung geht. Dies orangerote Produkt stellt das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz des Imidazols dar, welches beim Waschen ebenfalls dissoziiert und in das freie Imidazol übergeht. Mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung erhält man eine rote Küpe, die Baumwolle intensiv rot anfärbt. Beim Waschen erhält man die gelbe Färbung des Imidazols. Zur Analyse wurde zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schließlich mit Alkohol ausgekocht.

0,0873 g gaben 0,2437 CO_2 und 0,0281 H_2O.
0,1800 g „ 9,7 ccm Stickgas bei 17° und 752 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
C	76,62	76,12
H	3,11	3,60
N	6,16	6,18

5. Imidazol aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-aldehyd (Formel VIII).[1])

1,2 g Anthrachinon-2-aldehyd, der nach der Vorschrift des D.R.-P. 174984 aus ω-Dibrommethyl-2-anthrachinon durch Verseifung des letzteren mit konz. Schwefelsäure dargestellt wurde, und 1,2 g 1,2-Diaminoanthrachinon werden mit je 40 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und dann durch Vereinigung der beiden Lösungen miteinander in Reaktion gebracht. Es scheidet sich sofort ein brauner flockiger Niederschlag aus. Nachdem noch $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt worden ist, filtriert man das bräunlichgelbe Imidazol ab und wäscht mit Alkohol nach. Man erhält 2,2 g Imidazol, d. h. 95 Proz. der Theorie. Nach der Krystallisation aus Nitrobenzol erhält man gelbe Nädelchen, die die gleichen Eigenschaften zeigen, wie das unter 4. erhaltene Produkt.

0,1396 g gaben 7,3 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6,16	6,08

[1]) Das entsprechende Dihydroimidazol (s. Formel XIV) haben wir vergleichsweise dargestellt nach der Vorschrift des D. R.-P. 261737 (Bad. Anilin- und Soda-Fabrik) durch einstündiges Kochen der aequimolekularen Mengen von 1,2-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-aldehyd in der 10fachen Menge Pyridin. Das Dihydroimidazol scheidet sich dabei als violetter Niederschlag aus, der bei 300° noch nicht schmilzt. Aus der Küpe färbt das Dihydroimidazol Baumwolle violett an. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder mit Nitrobenzol tritt Oxydation zum Imidazol ein. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1252 g gaben 0,3489 CO_2 und 0,0404 H_2O.

0,1403 g „ 7,4 ccm Stickgas bei 22° und 763,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{16}O_4N_2$ (456)	Gef.
C	76,30	76,01
H	3,53	3,61
N	6,15	6,13

Digitized by Google

6. Imidazol aus 1,2-Diaminoanthrachinon und ω-Dichlor-2-methylanthrachinon (Formel VIII).

Diese Kondensation verläuft quantitativ. Man kann, worauf bereits im „Allgemeinen Teil" hingewiesen wurde, bereits in einer Schwefelsäure von 75 Proz. die Kondensation zum Imidazol glatt durchführen, eine Konzentration der Schwefelsäure, die für die Verseifung des ω-Dichlor-2-methylanthrachinons bei weitem nicht ausreicht. Man hat dabei nur dafür zu sorgen, daß die Ausgangsmaterialien fein gepulvert und innig gemischt werden, da bei der Reaktion in der mäßig konz. Schwefelsäure eine völlige Lösung gar nicht eintritt.

2,9 g ω-Dichlor-2-methylanthrachinon werden mit 2,4 g 1,2-Diaminoanthrachinon innig gemischt und in 50 g Schwefelsäure von 75 Proz. bei 160° eingetragen. Darauf wird noch 1 Stunde unter Rühren auf 160—170° erhitzt, wobei sich Salzsäure entwickelt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse wie unter 4. angegeben aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem unter 4. erhaltenen Imidazol.

0,1990 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 17° und 771 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6,16	6,28

7. μ-β-Anthrachinonyl-2,3-anthrachinonimidazol aus 2,3-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-carbonsäure (Formel IX).

Man erhitzt eine fein pulverisierte Mischung von 2,5 g Anthrachinon-2-carbonsäure und 2,4 g 2,3-Diaminoanthrachinon in 50 g Schwefelsäure von 96 Proz. im Ölbad 2 Stunden lang auf 160°. Die anfangs rote Lösung hat dann gelbbraune Farbe angenommen. Nach dem Eintragen in Wasser, Waschen und Trocknen erhält man ein bräunlichorange gefärbtes Pulver, welches beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, in dem es selbst in der Hitze nur wenig löslich ist, das reine Imidazol in Form eines gelben krystallinischen Pulvers liefert. Aus

Digitized by Google

der bräunlichrot gefärbten Küpe wird Baumwolle grünlichgelb angefärbt. In konz. Schwefelsäure löst sich das Imidazolderivat mit rein gelber Farbe. Diese Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser zunächst das in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche, weiße Imidazolsulfat ab, welches bei weiterer Verdünnung in die freie Base und Schwefelsäure zerfällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Produkt schmilzt noch nicht bei einer Temperatur von 310°. In allen organischen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit dieses Imidazols geringer als die des Isomeren aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-carbonsäure (s. S. 190).

0,1162 g gaben 5,9 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6,16	5,92

8. Imidazol aus 2,3-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-aldehyd (Formel IX).[1])

Es wird bei der Darstellung dieses Imidazols genau wie bei der Kondensation von 1,2-Diaminoanthrachinon mit Anthrachinon-2-aldehyd verfahren. Das erhaltene Produkt ist mit dem aus 2,3-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-carbonsäure erhaltenen völlig identisch. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1024 g gaben 5,3 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6,16	6,01

9. Imidazol aus 2,3-Diaminoanthrachinon und ω-Dichlor-2-methylanthrachinon (Formel IX).

Die Darstellung dieses Kondensationsproduktes ist ebenfalls völlig analog der des Isomeren aus 1,2-Diaminoanthrachinon und ω-Dichlor-2-methylanthrachinon. Nur verwendet man hier dann 2,3-Diaminoanthrachinon

[1]) Das entsprechende Dihydroimidazol wird nach D. R. P. 261737 durch Kochen der aequimolekularen Mengen von 2,3-Diaminoanthrachinon und Anthrachinon-2-aldehyd in der 10fachen Menge Pyridin dargestellt. Es färbt aus der Küpe orange.

Digitized by Google

und der geringeren Löslichkeit des letzteren wegen eine Schwefelsäure von etwa 80—85 Proz. Die Eigenschaften des in quantitativer Ausbeute entstandenen Imidazols sind denen der nach den Verfahren 7. und 8. erhaltenen Produkte völlig analog. Zur Analyse wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0,1710 g gaben 8,8 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6.16	5,83

Zur Kenntnis des Thianthrens;

von *K. Fries* und *E. Engelbertz.*

[Zweite Mitteilung.[1])]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 26. Oktober 1914.)

In der ersten Mitteilung wurde gezeigt, daß die Ähnlichkeit des *Thianthrens* mit dem *Thiodiphenylamin* keine rein förmliche ist.

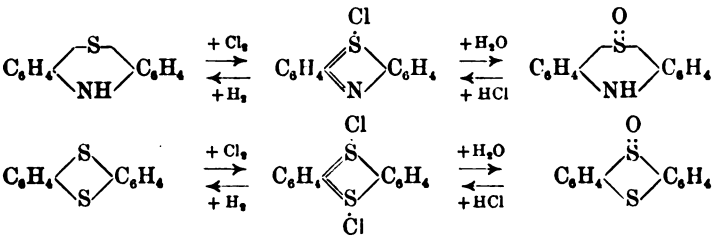
Wie aus *Thiodiphenylamin* mit Halogenen o-chinoide *Phenazthioniumsalze* entstehen, die durch Hydrolyse in das Sulfoxyd des Thiazins übergehen, aus dem sie umgekehrt mit Halogenwasserstoffsäuren zurückgebildet werden[2]), genau so wird aus dem *Thianthren* mit Chlor ein als o-chinoides Dithioniumsalz zu betrachtendes Dichlorid gewonnen, das sich mit Wasser zu Chlorwasserstoff und

[1]) Erste Mitteilung: Fries u. Vogt, diese Annalen **381**, 312 (1911).

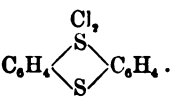
[2]) Barnett u. Smiles, Journ. chem. Soc. **95**, 1253 (1908); **97**, 186 (1909); **98**, 186 (1910).

Digitized by Google

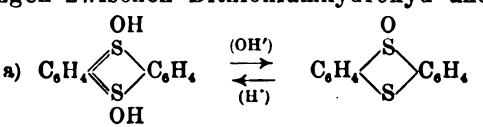
Thianthrenmonosulfoxyd umsetzt, das aber anderseits aus diesem Sulfoxyd mit Chlorwasserstoff leicht darzustellen ist.



Die Auffassung des Dichlorides als eines o-chinoiden Dithioniumsalzes stützt sich einmal auf seine tiefe Farbe, auf die Löslichkeit in konz. Salzsäure und weiterhin darauf, daß es kein Chlor mehr aufnimmt, alles Eigenschaften, die ein Dichlorid kaum zeigen wird, dem die folgende Formel zukommt:



Versuche, dem Dichlorid entsprechende andere Salze, wie z. B. das Sulfat oder das Perchlorat zu gewinnen, waren vergebens. Man darf wohl annehmen, daß diese Salze in den rotvioletten Lösungen bestehen, die man aus Thianthrensulfoxyd und Schwefelsäure oder Perchlorsäure erhält. Daß diese stark sauren, gefärbten Lösungen schon durch verhältnismäßig wenig Wasser wieder entfärbt werden, entspricht dem Verhalten des Dichlorides, das auch leicht völlig hydrolysiert wird. In dem hypothetischen *Dithioniumhydroxyd* des *Thianthrens* (a) liegt also eine äußerst schwache Base vor, was regelrecht erscheint, wenn man sich daran erinnert, daß auch das hypothetische Phenazthioniumhydroxyd, wie das Verhalten seiner Salze zeigt, nur sehr schwach basisch ist. Die Beziehungen zwischen Dithioniumhydroxyd und Sulfoxyd

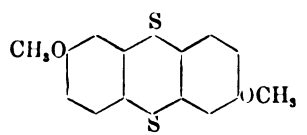


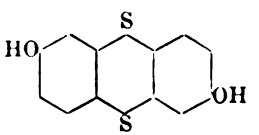
Digitized by Google

sind denen zwischen Ammoniumhydroxyd und Ammoniak vergleichbar oder denen von wahren Basen zu Pseudobasen.

Im Hinblick auf die in anderen, ähnlichen Fällen beobachteten Gesetzmäßigkeiten läßt sich erwarten, daß der Eintritt von *Methyl-*, *Methoxyl-* oder *Amino*gruppen in das Thianthren eine Steigerung der basischen Eigenschaften des den chinoiden Salzen zugrunde liegenden Dithioniumhydroxydes (a) zur Folge hat, und trifft dies wirklich zu, dann kann man erwarten, daß sich auch wasserbeständige chinoide Thianthrenthioniumverbindungen gewinnen lassen. Auch sollten sich unter den Amino- und Oxyderivaten des Thianthrens solche finden, die Leukoverbindungen echter Farbstoffe sind.

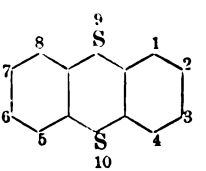
Von diesen Gesichtspunkten aus werden die Untersuchungen in der Thianthrenreihe fortgesetzt. In der vorliegenden Mitteilung sind die Ergebnisse geschildert, die beim Studium des *3,7-Dimethoxythianthrens* (I) und des *3,7-Dioxythianthrens* (II) gewonnen wurden.[1])

I 

II 

Die Gewinnung von Oxy- oder Methoxyderivaten des Thianthrens machte bisher Schwierigkeiten. Trotz vieler Versuche ist es uns noch nicht gelungen, in Anlehnung an die Darstellungsweise des Thianthrens selbst, sie unmittelbar aus Phenol oder Anisol mittels Schwefelchlorürs und Aluminiumchlorid darzustellen. Ebensowenig führte die Einwirkung von Schwefel, Schwefelchlorür

[1]) Bezifferung:



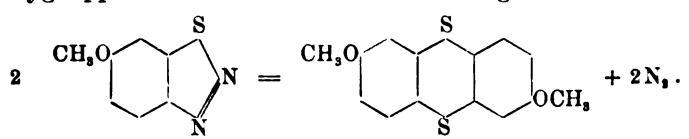
Digitized by Google

oder Schwefelchlorid auf *4,4'-Dimethoxy-* oder *3,3'-Dimethoxydiphenylsulfid* zum Ziel.

Auch der übliche Weg zur Einführung der Oxygruppe über Nitro- oder Sulfonsäureverbindungen des Thianthrens ist nicht gangbar.

Salpetersäure wirkt auf Thianthren unter keinen Bedingungen nitrierend ein, sondern nur oxydierend: es entsteht schließlich das Thianthrendisulfon, in das sich auf keinerlei Weise eine Nitrogruppe einführen läßt. Ebensowenig läßt sich die Sulfurierung des Thianthrens auf dem gewöhnlichen Wege bewirken. Wohl bilden sich beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure langsam wasserlösliche Sulfosäuren, aber gleichzeitig treten auch Oxydationen ein, wovon die in Strömen entweichende schweflige Säure Zeugnis ablegt.

Einen Erfolg brachte zuerst die Anwendung der Methode von P. Jacobson, nach der beim Erhitzen von Diazosulfiden Thianthrene entstehen, auf das *6-Methoxyphenylendiazosulfid.* Unter Stickstoffabspaltung liefert es das *3,7-Dimethoxythianthren.* Über die Stellung der Methoxygruppen läßt diese Art der Entstehung keinen Zweifel.

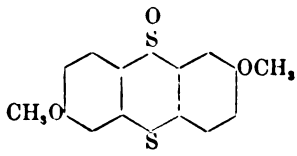


Der Weg, der zu dem *Methoxyphenylendiazosulfid* führt, ist aber weit, und bei der Umsetzung zu dem Thianthrenderivat sind die Ausbeuten klein. Darum war für uns die Beobachtung recht wertvoll, daß dasselbe Dimethoxythianthren auch aus dem *m-Methoxyphenylmercaptan* unter dem Einflusse konz. Schwefelsäure entsteht. Beträgt die Menge des sich bildenden Thianthrenderivates auch nur knapp ein Drittel des angewandten Mercaptans, so ist doch anderseits das Methoxymercaptan von der technischen *m-Phenolsulfosäure* aus so leicht zugängig, daß die Bereitung größerer Mengen des *3,7-Dimethoxythianthrens* sich verhältnismäßig einfach gestaltet.

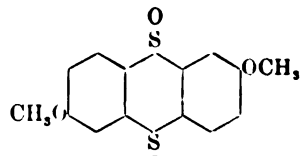
Digitized by Google

Durch Oxydation des *Dimethoxythianthrens* wurden das *Monosulfoxyd* (a), das *Disulfoxyd* (b) und das *Disulfon* (c) gewonnen.

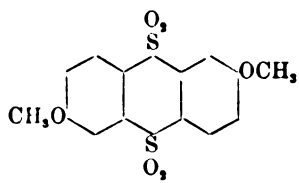
a



b

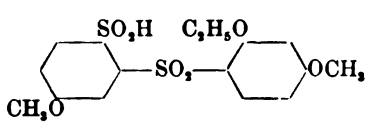


c

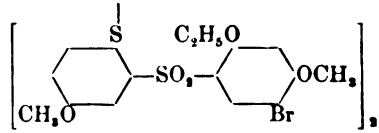


Die Leichtigkeit, mit der die Oxydation zu dem *Monosulfoxyd* erfolgt, ist, wie bei dem einfachen Thianthren, auch hier sehr auffällig. Das *Disulfoxyd* (b) haben wir, im Gegensatz zu dem des Thianthrens[1]), nur in *einer* Form erhalten, gleichgültig, auf welchem Wege wir es darstellten. Unter dem Einfluß von alkoholischem Kali erleidet das *Disulfon* (c) die gleiche Spaltung wie das *Thianthrendisulfon.*[2]) Dabei entsteht die Sulfinsäure der Formel d, die durch Bromwasserstoff zu dem Disulfid e reduzierbar ist. Das dabei freiwerdende Brom hat gleichzeitig substituierend gewirkt.

d



e



Ähnlich der Muttersubstanz, dem Thianthren, löst sich *3,7-Dimethoxythianthren* in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe auf, nur tritt hier die Lösung bei weitem

[1]) Fries u. Vogt, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 756 (1911).

[2]) Fries u. Vogt, diese Annalen a. a. O.

Digitized by Google

schneller ein. Andererseits beginnt die Entfärbung der Schwefelsäurelösung auf Zugabe von Wasser viel später als bei einer gleich konzentrierten Lösung des Thianthrens, und, was wichtig ist, es läßt sich bei vorsichtiger Verdünnung der Träger der blauen Farbe in fester Form zur Abscheidung bringen. In besonders schönen, bronzeglänzenden, blauvioletten Krystallen wird die Verbindung erhalten, wenn man die schwefelsaure Lösung des Dimethoxythianthrens an feuchter Luft stehen läßt.

Die blaue Verbindung ist schwefelsäurehaltig, und zwar enthält sie auf ein Molekül Dimethoxythianthren ein Molekül Schwefelsäure. Sie hat salzartigen Charakter, wie ihre Löslichkeit in wäßriger Schwefelsäure und in konz. Salzsäure zeigt. Bemerkenswert ist ihre Leichtlöslichkeit in Ameisensäure (1,22); die tiefblaue Farbe der Lösung bleibt auch beim Kochen bestehen. Besonders auffällig sind die oxydierenden Eigenschaften des blauen Sulfats. Aus Jodkalium setzt es Jod in Freiheit, auch verbraucht es Zinnchlorür. Dabei wird das *Dimethoxythianthren* zurückgebildet. Quantitative Messungen des Oxydationswertes ergaben, daß auf ein Molekül des wiedergewonnenen Thianthrens ein halbes Atom Sauerstoff zu rechnen ist.

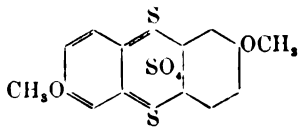
Hieraus folgt nun, daß in der blauen Verbindung kein schwefelsaures Salz des Dimethoxythianthrens vorliegt, daß von Halochromie also nicht die Rede sein kann. Vielmehr ist der Lösungsvorgang des Thianthrenderivates mit einem Oxydationsvorgang verknüpft, so entweichen dabei in der Tat große Mengen Schwefeldioxyd.

Alle Eigenschaften des blauen Sulfates, seine Farbe, seine Salznatur, die oxydierende Wirkung und die Reduzierbarkeit zu Dimethoxythianthren, finden ihre einfachste Deutung, wenn man es als *chinoide Thioniumverbindung* betrachtet. Um das ganz chinoide Sulfat der Formel III kann es sich aber nicht handeln, sondern, wie der Oxydationswert zeigt, um die halbchinoide Verbindung von der Formel IV. Damit steht dann auch

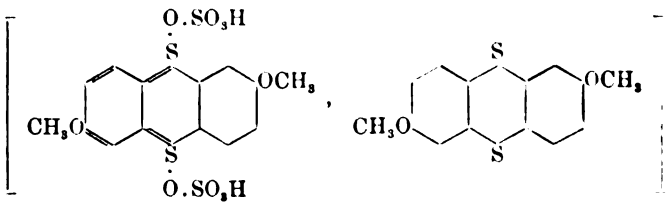
Digitized by Google

das Ergebnis der Hydrolyse in bestem Einklang. Man erhält ein Gemenge gleicher Teile von Dimethoxythianthren und seinem Sulfoxyd, wie man es von einem solchen halbchinoiden Sulfate erwarten muß.

III

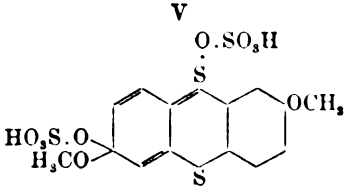


IV



Die Möglichkeit, daß ein parachinoides Thioniumsalz (V) vorliegt, darf als ausgeschlossen gelten, denn eine solche Verbindung sollte leicht Methylsulfat abspalten. Das tut das blaue Salz aber nicht, auch nicht beim Erhitzen.

V

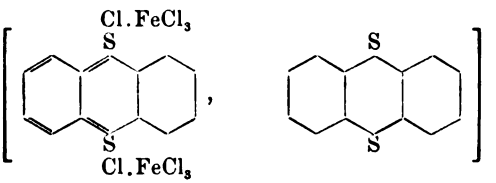


Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Eigenschaft des farblosen *Thianthrens*, mit konz. Schwefelsäure eine blaue Lösung zu geben, die gleiche Ursache hat, wie bei dem Dimethoxythianthren, daß sie also auf einem Oxydationsvorgang beruht, der die Bildung eines teilchinoiden Dithioniumsulfates des Thianthrens zur Folge hat. Dieser Auffassung entsprechend entwickelt sich beim Lösen von Thianthren in Schwefelsäure Schwefeldioxyd, und aus der blauen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser

Digitized by Google

ein Gemisch von Thianthren und Thianthrensulfoxyd[1]) aus. Daß sich hier das Dithioniumsulfat nicht zur Abscheidung bringen läßt, hat seine Ursache in der zu leicht eintretenden Hydrolyse des Salzes. Die Dithioniumbase, von der es sich herleitet, ist offenbar viel schwächer als die der Dimethoxyverbindung, wie wir es ja auch von vornherein vermutet hatten.

In der aus Thianthren mit Eisenchlorid entstehenden, gut krystallisierenden blauen Verbindung liegt aber ein Eisenchloriddoppelsalz des dem Sulfat entsprechenden halbchinoiden Dithioniumchlorides vor:



Die Ähnlichkeit der blauen Salze aus Thianthren mit denen aus ditertiären *Dihydrophenazinen*, auf die der eine von uns schon vor Jahren hinwies[2]), ist jetzt sicher begründet, denn auch für diese ist inzwischen ihre halborthochinoide Natur festgestellt worden.[3])

Außer dem halbchinoiden *Sulfat* haben wir aus dem *Dimethoxythianthren* auch noch andere entsprechende Salze gewonnen, so das *Chlorid* (VI), das aus Lösungen der

[1]) Das Sulfoxyd ist früher übersehen worden. Es bleibt zum Teil in der verdünnten Schwefelsäure gelöst. Der sich ausscheidende Teil geht beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Eisessig in die Mutterlauge, denn das Sulfoxyd ist in diesem Lösungsmittel viel leichter löslich, als das Thianthren selbst.

Die Eigenschaft der vom Thianthren und seinem Sulfoxyd abfiltrierten, verdünnten Schwefelsäurelösung, aus Jodkalium Jod frei zu machen, ist hiernach nicht der Anwesenheit eines Superoxydes zuzuschreiben, wie der eine von uns früher vermutete [Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1171 (1909)], sondern der des Sulfoxydes, das in stark saurer Lösung kräftig oxydierend wirkt.

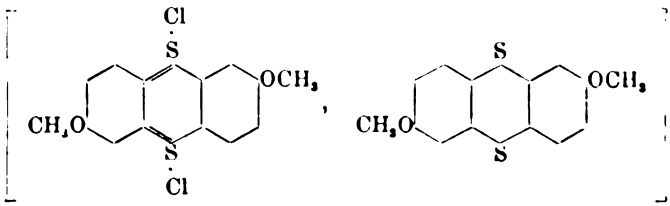
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1171 Anmerkung (1909).

[3]) F. Kehrmann u. St. Micewicz, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2647 (1912). — H. Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3299 (1913).

Digitized by Google

Dimethoxyverbindung beim Einleiten von Chlor als krystallines, indigoblaues Pulver ausfällt.

VI



Wie das Sulfat, wird es durch Reduktionsmittel in Dimethoxythianthren zurückverwandelt, und bei der Hydrolyse liefert es ein Gemisch der Thianthrenverbindung mit ihrem Sulfoxyd. Das gleiche gilt auch von einem *Eisenchloriddoppelsalz*, das sich in tiefblauen, bronzeglänzenden Krystallen abscheidet, wenn die Eisessiglösung des Dimethoxythianthrens mit einer Lösung wasserfreien Eisenchlorids versetzt wird.

Daß mit *Zinntetrachlorid, Antimonchlorid, Perchlorsäure* und anderen in gleicher Weise aus dem Dimethoxythianthren blaue Verbindungen entstehen — und zwar viel leichter, als aus dem Thianthren selbst —, haben wir festgestellt, ohne die Reaktionsprodukte genauer zu untersuchen. Es ist kaum zweifelhaft, daß sie alle demselben Typus angehören wie das Sulfat (IV) und das Chlorid (VI), und da es sich dabei um oxydierend wirkende Agentien handelt, so erklärt sich die Bildung der chinoiden Verbindungen ungezwungen. Merkwürdiger ist es schon, daß auch *Salzsäure, Trichloressigsäure* und *Aluminiumchlorid* blaue Salze geben. Doch kann man hier unbedenklich den Luftsauerstoff als oxydierendes Mittel ansehen. Leitet man nämlich in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Eisessiglösung des Dimethoxythianthrens Luft, dann nimmt die Lösung nach kurzer Zeit die blaue Farbe an, die den halbchinoiden Salzen eigen ist. Bei sorgfältigem Ausschluß des Luftsauerstoffs hingegen bleibt sie farblos.[1])

[1]) Man beachte hierbei wieder das gleichartige Verhalten des Ditolyl-dihydrotolazins (Kehrmann und Micewicz; Wieland a. a. O.).

Digitized by Google

Dieser Versuch zeigt zugleich, wie groß die Neigung des Dimethoxythianthrens ist, in saurer Lösung in die halbchinoide Verbindung überzugehen; es erinnert das an das Verhalten von Leukoverbindungen. Um so auffälliger ist es, daß es uns bisher auf keine Weise gelingen wollte, ganzchinoide Abkömmlinge des Dimethoxythianthrens zu erhalten. Auch bei der Einwirkung von *Chlor* im Überschuß scheidet sich zunächst immer die halbchinoide Verbindung ab. Bei längerer Chlorierung entstehen farblose Chlorsubstitutionsprodukte. Versetzt man mit so viel *Brom*, daß das ganzchinoide Dibromid sich bilden könnte, so erhält man ein Perbromid des Halbchinoids. Auch ein Überschuß von Eisenchlorid oxydiert die Dimethoxyverbindung nicht über das halbchinoide Derivat hinaus, jedenfalls kommt nur dieses zur Abscheidung. Den gleichen Schwierigkeiten begegneten Kehrmann und Micewicz[1]) bei Versuchen, das *Ditolyldihydrotolazin* in ganzchinoide Abkömmlinge überzuführen.

Vielleicht hat man die ganzchinoiden Verbindungen in den rotvioletten Lösungen anzunehmen, die entstehen, wenn in die blaue schwefelsaure Lösung des halbchinoiden Sulfates Chlor eingeleitet wird, oder wenn man ihr Salpetersäure zusetzt. Diese Lösungen behalten aber nicht die rotviolette Farbe; nach einiger Zeit werden sie wieder blau.

Auch aus dem *Monosulfoxyd* des *Dimethoxythianthrens* läßt sich weder mit Chlorwasserstoff noch mit Schwefelsäure ein ganzchinoides Salz erhalten, in der Weise wie es, wenigstens mit Chlorwasserstoff, bei dem *Thianthrenmonosulfoxyd* möglich ist. Wird das Sulfoxyd der Dimethoxyverbindung in Lösung mit trocknem Salzsäuregas behandelt, dann beobachtet man alsbald Blaufärbung der Lösung und darauf Abscheidung eines blauen, krystallinen Niederschlags, der im Aussehen dem halbchinoiden Chlorid völlig gleicht. Aus dem Oxydationswert

[1]) a. a. O. S. 2647.

Digitized by Google

folgt, daß es sich in der Tat nur um eine teilchinoide Verbindung handelt. Sie ist aber chlorreicher als das Chlorid der Formel VI, und bei der Reduktion mit Zinnchlorür liefert sie ein Gemisch von Dimethoxythianthren mit Chlorsubstitutionsprodukten desselben.[1]) Der Verlauf dieser Umsetzung ist leicht zu verstehen, wenn man sich daran erinnert, daß das eingangs formulierte ganzchinoide *Dithioniumchlorid* des *Thianthrens* sich mit der Zeit in *Monochlorthianthren*[2]) umlagert.

Ein ganzchinoides Chlorid wird zunächst auch aus dem Sulfoxyd des *Dimethoxythianthrens* entstehen. Die Methoxygruppen dürften aber die Umlagerung in einen chlorsubstituierten Abkömmling der benzoiden Verbindung begünstigen. Sobald nun ein Teil des Dithioniumchlorides diese Umwandlung erfahren hat, sind die Bedingungen zur Bildung der teilchinoiden Verbindung gegeben.

Ein ganz ähnlicher Vorgang spielt sich übrigens auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf das *Thiazon* ab. Das zuerst entstehende ganzchinoide *Oxyphenazthioniumchlorid* verwandelt sich auch rasch in teilchinoides Salz, das wechselnde Mengen Chlor im Kern enthält.[3])

Merkwürdiger als diese Reduktion, die unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs erfolgt, erscheint die in Schwefelsäurelösung sich vollziehende. Die violettrote Lösung des *Dimethoxythianthrens* in der konzentrierten Säure, die das ganzchinoide Salz enthalten dürfte, nimmt mit der Zeit die tiefblaue Farbe an, die den Lösungen des halbchinoiden Sulfates IV eigen ist. Daß in der Tat teilchinoides Salz entstanden ist, ergibt sich bei der Zersetzung durch Wasser. Neben unverändertem Sulfoxyd findet man reichliche Mengen Dimethoxythianthren. Die Reduktion erfolgt hierbei auf Kosten eines geringen Anteiles, der weitgehend oxydiert wird zu einer rötlich

[1]) Experimentelles s. Dissertation Engelbertz, Marburg 1914.
[2]) Fries u. Voigt, a. a. O.
[3]) F. Kehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3038 (1913).

Digitized by Google

gefärbten Verbindung, deren Farbe mit Zinnchlorür verschwindet. Welcher Art dieses Oxydationsprodukt ist, können wir zur Zeit nicht sagen.

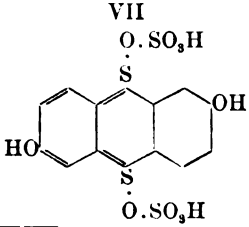
In der schwefelsauren Lösung des *Thianthrensulfoxydes* spielen sich dieselben Vorgänge ab, und bei der Hydrolyse liefern solche Lösungen neben *Thianthrensulfoxyd* stets auch *Thianthren*. Der eine von uns hat das schon vor Jahren beobachtet, damals aber nicht die richtige Deutung dafür geben können.[1])

Zum Schluß berichten wir noch über chinoide Abkömmlinge des *3,7-Dioxythianthrens*, das sich aus der Dimethoxyverbindung leicht mittels Bromwasserstoff gewinnen läßt.

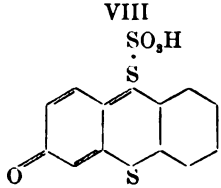
Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich die Dioxyverbindung genau so, wie ihr Dimethyläther. Unter Entwicklung von Schwefeldioxyd löst sie sich in der Säure auf, und aus der tiefblau gefärbten Lösung scheiden sich, bei vorsichtiger Verdünnung mit Wasser, prächtige, blaue Krystalle aus, die nach ihrem Säuregehalt und ihrem Oxydationswert zu urteilen, dem halbchinoiden sauren Dithioniumsulfat der Dimethoxyverbindung (IV) völlig entsprechen. Ein nur qualitativer Vergleich der Absorptionsspektren der beiden blauen Sulfate läßt auch keine Unterschiede erkennen.

Wir fassen darum die blaue Verbindung aus dem *Dioxythianthren* als einen halbchinoiden Abkömmling des *Dithioniumsulfates* VII auf. Die noch in Betracht kommende parachinoide Formulierung (VIII) wird auch nicht dem Verhältnis gerecht, das zwischen dem Säuregehalt und dem Oxydationswert des Sulfates besteht.

VII



VIII



[1]) Fries u. Volk, a. a. O.

Digitized by Google

Das dem halbchinoiden sauren Sulfat entsprechende *Chlorid* und das *Bromid* erhält man als indigoblaue, krystalline Pulver, wenn man Chlor oder Brom auf die Eisessiglösung des *Dioxythianthrens* einwirken läßt.

In trocknem Zustand sind alle diese Salze ganz beständig. Durch Reduktion mit Zinnchlorür wurden sie in Dioxythianthren zurückverwandelt. Ein bemerkenswerter Unterschied besteht aber gegenüber den entsprechenden Dimethoxyverbindungen. Während diese bei der vollständigen Hydrolyse ein Gemisch gleicher Teile Dimethoxythianthren und dessen Sulfoxydes liefern, erhält man aus den blauen Salzen der Dioxyverbindung bei längerer Behandlung mit Wasser ein schmutziggraues, amorphes Produkt, das sich, im Gegensatz zu den chinoiden Salzen, mit Zinnchlorür nicht zum Dioxythianthren reduzieren läßt, und das sich in konz. Schwefelsäure nur mehr schwer auflöst. Dabei wird das ursprüngliche blaue Sulfat nicht zurückgebildet, die Lösung ist blaugrün gefärbt. Es ist uns noch nicht gelungen, die Natur dieses eigenartigen Reaktionsproduktes zu enträtseln. Man kann es nicht recht verstehen, weshalb die Hydrolyse der chinoiden Salze hier so ganz anders verläuft als bei denen der Dimethoxyverbindung.

Alle Bemühungen, ganzchinoide Dithioniumsalze des Dioxythianthrens zu gewinnen, waren von demselben Mißerfolg begleitet wie bei dem Dimethyläther.

Aus den bisher mitgeteilten Ergebnissen unserer Untersuchung in der Thianthrenreihe kann man entnehmen, daß das *Thianthren* gerade so gut als „Leukoverbindung chinoider Substanzen“[1]) anzusprechen ist wie das *Phenazin*, *Phenoxazin* und das *Phenthiazin*. Wohl sind die den chinoiden Salzen zugrunde liegenden Basen in der Thianthrenreihe viel schwächer als vergleichbare in den anderen Reihen. Das ist aber kein grundlegender Unterschied, und es läßt sich erwarten, daß durch die

[1]) Kehrmann, diese Annalen 322, 6 (1902).

Digitized by Google

Einführung geeigneter Gruppen in das Thianthrenmolekül sich auch chinoide Salze erhalten lassen, die weniger zur Hydrolyse neigen als die jetzt bekannten, und die dann auch wirkliche Farbstoffe sind.

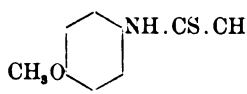
Experimenteller Teil.

I. Darstellung von 3,7-Dimethoxythianthren.

1. Darstellung aus 6-Methoxyphenylendiazosulfid.

Zur Darstellung des Diazosulfids ging man vom *p-Thioacetanisid* aus. Die dabei als Zwischenglieder auftretenden Verbindungen sind im folgenden beschrieben.

p-Thioacetanisidid,



Eine siedende Lösung von 50 g p-Acetanisidid in 500 ccm Toluol versetzt man, unter Schütteln, nach und nach mit 43 g gepulvertem Phosphorpentasulfid. Nach zweistündigem Kochen wird die Toluollösung von den harzigen Produkten, die am Glase kleben, abgegossen und das Toluol bis auf 100 ccm abdestilliert. Den Rest des Lösungsmittels läßt man in einer Schale bei Zimmertemperatur verdunsten. Das Schwefelungsprodukt scheidet sich in braunen, warzenförmigen Gebilden aus. Zur Reinigung löst man es in möglichst wenig Alkohol, fügt verdünnte Natronlauge und viel Wasser hinzu, schüttelt diese Lösung dann mit Tierkohle, filtriert und säuert an. Es scheiden sich schwach gelbliche Blättchen aus, die man nochmals aus Benzin oder aus Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung ist dann farblos. Schmelzp. 118°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in Benzol, schwerer in Benzin.

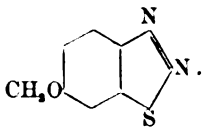
0,1552 g gaben 0,2020 $BaSO_4$.

	Ber für $C_9H_{11}ONS$	Gef.
S	17,71	17,87

Digitized by Google

Die Ausbeute an der Thioverbindung ist nicht gut und wechselnd. Wir erhielten im besten Fall 24 g.

6-Methoxyphenylendiazosulfid,

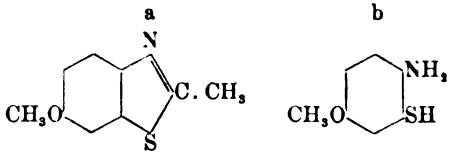


Man löst 18,1 g Thioacetanisidid in 300 ccm verdünnter Natronlauge ($^3/_1$-n) und läßt die kalte Flüssigkeit zu einer Lösung von 65,8 g Ferricyankalium in 300 ccm Wasser unter Rühren hinzufließen. Die Flüssigkeit trübt sich, und es scheidet sich das *6-Methoxy-3-methylbenzothiazol* (a) als bräunlich gefärbtes Öl aus, das man ausäthert.

Das nach dem Trocknen der Ätherlösung und dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl wird ohne weitere Reinigung auf das Diazosulfid weiter verarbeitet.

Zu dem Zweck erhitzt man 1 Tl. des Thiazols mit 4 Tln. absolutem Alkohol und 2 Tln. Ätzkali im geschlossenen Gefäß 5 Stunden auf 190—195°. Dabei wird das Thiazol gespalten unter Bildung von *2-Amido-5-methoxyphenylmercaptan* (b).

a b



Es ist nicht nötig, das Mercaptan zur Abscheidung zu bringen. Das Reaktionsgemisch wird vielmehr in 20 Tln. Wasser aufgenommen, mit der nötigen Menge Natriumnitrit versetzt (auf 1 Mol. Thioacetanisidid 1 Mol. Natriumnitrit) und die Lösung unter Eiskühlung in verdünnte Salzsäure eintropfen gelassen. Das hierbei sich bildende Diazosulfid scheidet sich in grünlichen Flocken aus. Durch Destillation mit Wasserdampf erhält man es rein weiß. Aus Benzin krystallisiert es in langen

Digitized by Google

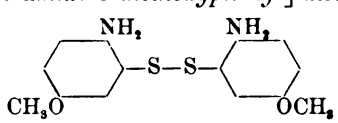
Nadeln. Es schmilzt bei 72°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in Benzol, schwerer in Benzin und in Wasser, schwer in Petroläther.

0,1339 g gaben 0,2496 CO_2 und 0,0427 H_2O.
0,1772 g „ 27,1 ccm Stickgas bei 16° und 720 mm Druck.
0,1454 g „ 0,2055 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_5ON_2S$	Gef.
C	50,54	50,84
H	3,64	3,75
N	16,90	17,11
S	19,29	19,41

Umwandlung in 2,7-Dimethoxythianthren. Das Methoxyphenylendiazosulfid wird in Mengen von 2 g im Ölbad langsam erhitzt. Bei 140° beginnt die Stickstoffentwicklung, die gegen 200° kräftiger wird und bei dieser Temperatur innerhalb einer halben Stunde zu Ende geht. Nach dem Abkühlen verbleibt eine glasartige, schwach braun gefärbte Masse, die der Destillation im Vakuum unterworfen wird. Der bei 20 mm Druck zwischen 250° und 260° übergehende Teil ist der Hauptsache nach Dimethoxythianthren. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es rein in glänzenden Blättchen, die bei 131° schmelzen. Die Verbindung ist weiter unten näher beschrieben.

Di-[2-amido-5-methoxyphenyl]-disulfid.



Bleibt das in der vorher beschriebenen Weise, durch alkalische Spaltung des *6-Methoxy-3-methylbenzothiazols* erhaltene Reaktionsprodukt nach dem Verdünnen mit Wasser an der Luft stehen, dann wird das *2-Amido-5-methoxyphenylmercaptan* zu dem entsprechenden, oben formulierten Disulfid oxydiert. Die sich ausscheidenden, dunkel gefärbten Krystalle werden abfiltriert und aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Feine Nadeln, die bei 82° schmelzen.

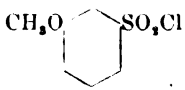
Digitized by Google

0,1200 g gaben 0,1836 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{16}S_2O_2N_2$	Gef.
S	20,79	21,01

2. Darstellung aus m-Methoxyphenylmercaptan.

m-Anisolsulfochlorid.



Ein Molekulargewicht m-phenolsulfosaures Natrium wird in einer 20prozentigen wäßrigen Lösung von einem Molekulargewicht Natriumhydroxyd aufgenommen und, nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedampft ist, unter Rühren mit etwas mehr als einem Molekulargewicht Dimethylsulfat versetzt. Man fährt mit dem Rühren fort, bis unter heftigem Aufsieden Reaktion eintritt, was nach wenigen Minuten der Fall ist. Nachdem die ganze Masse erstarrt ist, erwärmt man noch $^1/_4$ Stunde und krystallisiert dann die Methoxyverbindung aus wenig Wasser, dem man etwas Alkohol zusetzt, um. Das sich ausscheidende, farblose, krystalline Pulver wird abgesaugt, gut mit Alkohol ausgewaschen, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur auf Ton und dann auf dem Wasserbad getrocknet.

100 g des so gewonnenen, staubtrocknen, feingepulverten Natriumsalzes der *m-Methoxyphenolsulfosäure* werden in einem geräumigen Kolben mit 110 g gepulvertem Phosphorpentachlorid gemischt und das Ganze kräftig durchgeschüttelt. Nach wenigen Augenblicken tritt unter Verflüssigung der Masse stürmische Reaktion ein. Unter öfterem Schütteln erwärmt man dann noch auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nachläßt und die Masse zäher wird. Das dauert ungefähr $^1/_2$ Stunde. Nach dem Erkalten zerstört man überschüssiges Pentachlorid durch Zugabe von Eis und verdünnt dann mit viel Wasser. Das Sulfochlorid sammelt sich als Öl auf dem Boden des Gefäßes. Man erneuert nach jedesmaligem Durchschütteln und vorsichtigem Dekantieren das über-

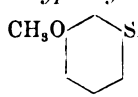
Digitized by Google

stehende Wasser fünf- bis sechsmal, nimmt dann in Äther auf und trocknet die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Vertreiben des Äthers fraktioniert man das Reaktionsprodukt im Vakuum. Das Sulfochlorid geht bei 20 mm Druck zwischen 156° und 160° als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über. Ausbeute: 55 Proz. der Theorie.

0,1536 g gaben 0,1044 AgCl.

	Ber. für $C_7H_7O_3ClS$	Gef.
Cl	17,17	16,81

m-Methoxyphenylmercaptan,

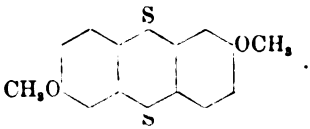


In einen geräumigen, mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben bringt man ein Gemisch von 100 g Zinkstaub und 200 ccm Alkohol, erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden und läßt dann nach und nach 100 g *m-Anisolsulfochlorid* eintropfen. Durch Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure leitet man die Reaktion ein und regelt den Zufluß des Sulfochlorides so, daß die Reduktion immer lebhaft vor sich geht, was ungefähr $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. Dann läßt man 300 ccm konz. Salzsäure zutropfen und erhitzt so lange, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit stark mit Wasser und äthert aus. Auch den Zinkschlamm behandelt man öfters mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge werden zur Entfernung von Zinkchlorid mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet; darauf vertreibt man den Äther und destilliert das verbleibende Mercaptan im Vakuum. Bei 20 mm geht es zwischen 112° und 114° über. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 224—225°, entsprechend den Angaben von Mauthner[1]), der das Mercaptan aus *m-Anisidin* nach der Leuckartschen Methode zuerst dargestellt hat.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3596 (1906).

Digitized by Google

3,7-Dimethoxythianthren,



100 g m-Methoxyphenylmercaptan trägt man unter Rühren und Wasserkühlung in 500 g konz. Schwefelsäure ein. Die anfänglich gelbe Farbe der Lösung schlägt bald in Tiefblau um, und es entweichen Ströme von Schwefeldioxyd. Nach 12stündigem Stehen gießt man die Lösung in Eiswasser. Zunächst fallen blau gefärbte Flocken aus, die sich bei genügender Verdünnung langsam entfärben; rascher, wenn man etwas erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert, säurefrei gewaschen, zuerst auf Ton und dann auf dem Wasserbad getrocknet. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig um, aus dem das *3,7-Dimethoxythianthren* in glänzenden Blättchen ausfällt, die bei 133—134° schmelzen. Ausbeute 30 g.

Die Dimethoxyverbindung ist in Alkohol schwer löslich, mäßig leicht in Benzin, Äther und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

0,1498 g gaben 0,3358 CO_2 und 0,0608 H_2O.
0,1000 g „ 0,2230 CO_2 „ 0,0380 H_2O.
0,1592 g „ 0,2665 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2S_2$	Gef.	
C	60,82	61,10	60,82
H	4,38	4,54	4,25
S	23,21	23,00	—

In konz. Schwefelsäure löst sich das Dimethoxythianthren mit blauer Farbe. Dabei entweicht Schwefeldioxyd und es bildet sich ein halbchinoides Salz. Ähnliche blaue Salze entstehen mit Chlor, Brom, Eisenchlorid, Trichloressigsäure und mit Salzsäure bei Gegenwart von Luft.

Dibromdimethoxythianthren.

Wird das weiter unten beschriebene Disulfoxyd des Dimethoxythianthrens mit Bromwasserstoff-Eisessig be-

Digitized by Google

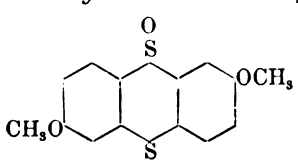
handelt, so wird es leicht zum Thianthrenderivat selbst reduziert; das dabei freiwerdende Brom bewirkt aber gleichzeitig Substitution. Es entsteht so ein Dibromderivat. Die Stellung der Bromatome ist nicht ermittelt worden. Wahrscheinlich handelt es sich um das *2,6-Dibrom-3,7-dimethoxythianthren.* Aus Eisessig wird die Dibromverbindung in derben Nadeln erhalten, die bei 235° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich schwerer als Thianthren; die Lösung ist blaugrün gefärbt.

0,1268 g gaben 0,1102 AgBr und 0,1384 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2Br_2S_2$	Gef.
Br	36,83	36,99
S	14,78	14,99

II. Benzoide Oxydationsprodukte des 3,7-Dimethoxythianthrens.

3,7-Dimethoxythianthrenmonosulfoxyd,



Eine Lösung des Dimethoxythianthrens in heißem Eisessig versetzt man tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure, bis die durch jeden Säuretropfen zuerst entstehende Blaufärbung nicht mehr eintritt. Das auf Wasserzusatz sich abscheidende Sulfoxyd krystallisiert man aus Methylalkohol um und erhält es so in feinen, farblosen Nädelchen. Schmelzp. 154—155°. In Eisessig und in Benzol leicht löslich, schwerer in Methyl- und in Äthylalkohol, mäßig leicht in Benzin.

0,1488 g gaben 0,2393 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_3S_2$	Gef.
S	21,95	22,08

Das Sulfoxyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auf. Vermutlich rührt die Farbe von der Bildung eines ganzchinoiden Dithioniumsulfates her.

Digitized by Google

Es ist aber nicht geglückt ein solches Sulfat zur Abscheidung zu bringen. Die rotviolette Farbe der Lösung geht bei längerem Stehen in Blau über. Dabei vollzieht sich merkwürdigerweise eine teilweise Reduktion, denn nachdem die Schwefelsäure genug Wasser angezogen hat, kommt das halbchinoide Salz (IV) zur Abscheidung, und wenn man mit viel Wasser versetzt und schwach erwärmt, bis Entfärbung des zuerst blauen Niederschlages eintritt, erhält man ein Gemisch von Dimethoxythianthren und seinem Sulfoxyd.

Auch das einfache Thianthrensulfoxyd erleidet, was früher schon beobachtet wurde, die gleiche Umwandlung.[1]) Läßt man seine rotviolett gefärbte Lösung in Schwefelsäure längere Zeit stehen, dann wird sie ebenfalls blau, und auf Wasserzusatz fällt neben dem unveränderten Sulfoxyd auch Thianthren aus. Ein Teil des Sulfoxydes muß dabei weiter oxydiert werden. Als Oxydationsprodukt erhält man aber nicht, wie man erwarten sollte, das Disulfoxyd, sondern ein amorphes, braunes Produkt, über dessen Natur wir nichts aussagen können.

Daß sich die Lösung des Thianthrensulfoxydes in konz. Schwefelsäure auch unmittelbar auf Zusatz von wenig Wasser blau färbt, ist früher schon erwähnt worden.[2]) Bei der Dimethoxyverbindung ist der gleiche Vorgang zu beobachten. Um Reduktionserscheinungen handelt es sich aber hierbei nicht mehr, denn durch Hydrolyse erhält man die Sulfoxyde unverändert wieder. Die frühere Annahme, daß der Farbenumschlag mit der Bildung basischer Salze zusammenhängt, halten wir auch heute noch für möglich.

Während das Thianthrensulfoxyd bei der Behandlung mit trocknem Chlorwasserstoff oder mit Acetylchlorid in indifferenten Lösungsmitteln das rote, ganzchinoide Dichlorid liefert, erhält man bei dem Sulfoxyd

[1]) Fries u. Volk, a. a. O.

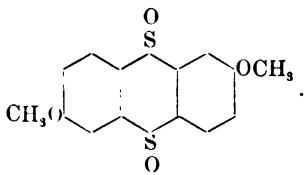
[2]) Fries u. Vogt, a. a. O., 317.

Digitized by Google

des Dimethoxythianthrens unter den gleichen Bedingungen das blaue halbchinoide Chlorid. Gleichzeitig tritt zum Teil Chlorierung im Kern ein.

Durch Bromwasserstoff wird das Sulfoxyd unter Abscheidung von Brom zum Dimethoxythianthren reduziert.

3,7-Dimethoxythianthrendisulfoxyd,



Dimethoxythianthren reibt man mit Eisessig zu einem dicken Brei an und versetzt diesen mit einem Überschuß von Salpetersäure (1,4). Unter Entbindung von Stickoxyden tritt Lösung ein und die Flüssigkeit wird blau. Die Farbe geht aber bald in rotbraun über. Man kocht dann kurze Zeit, bis Stickoxyde in merklicher Menge nicht mehr entweichen und gießt in Wasser. Das sich ausscheidende Disulfoxyd wird aus wenig Eisessig umkrystallisiert und so in Nädelchen erhalten, die bei 266—268° schmelzen. In Alkohol und in Benzin schwer löslich, leichter in Benzol und in Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett gefärbt.

0,0774 g gaben 0,1185 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4S_2$	Gef.
S	20,81	20,95

Auch bei der Oxydation mit feuchtem Chlor erhält man das Disulfoxyd vom Schmelzpunkt 266—268°. Es ist das insofern bemerkenswert, als beim Thianthren selbst die Oxydation mit Salpetersäure und mit feuchtem Chlor zu verschiedenen Sulfoxyden führt.[1])

In die Tetrachlorkohlenstofflösung von Dimethoxy-

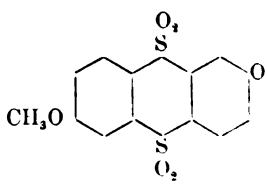
[1]) Fries u. Vogt, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 756 (1911).

Digitized by Google

thianthren leitet man Chlor im Überschuß ein, filtriert von ausfallendem blauen, halbchinoiden Chlorid ab und läßt die chlorhaltige Mutterlauge einige Zeit an der Luft stehen. Sie zieht dann Feuchtigkeit an und bald scheiden sich die farblosen Nädelchen des Disulfoxydes aus, das mit dem durch Einwirkung von Salpetersäure dargestellten in jeder Beziehung übereinstimmt.

Bromwasserstoff-Eisessig reduziert das Disulfoxyd augenblicklich zum *Dimethoxythianthren*. Das hierbei frei werdende Brom wirkt aber substituierend und man erhält darum *Dibromdimethoxythianthren*.

3,7-Dimethoxythianthrendisulfon,



Eine Lösung von Dimethoxythianthren in 20 Tln. Eisessig versetzt man mit Perhydrol im Überschuß und kocht 2 Stunden am Rückflußkühler. Schon während des Kochens scheidet sich die Hauptmenge des Disulfons ab, der Rest beim Erkalten. Farblose Blättchen, die bei 279° zusammensintern und bei 282° geschmolzen sind. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in Nitrobenzol, aus dem es sich bequem umkrystallisieren läßt. Mit konz. Schwefelsäure tritt keine Farbreaktion ein.

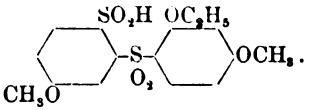
0,1091 g gaben 0,1534 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_6S_2$	Gef.
S	18,90	19,30

Durch alkoholisches Kali wird das Disulfon in der gleichen Weise gespalten wie das des Thianthrens. Das Spaltungsprodukt ist im folgenden beschrieben.

Digitized by Google

2-Sulfinsäure-2'-äthoxy-5,4'-dimethoxydiphenylsulfon,



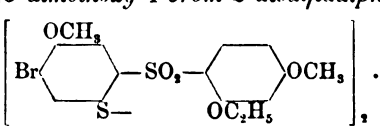
1 Tl. des vorher beschriebenen Sulfons wird mit 20 Tln. absolutem Alkohol und 5 Tln. 75 prozentiger Kalilauge solange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist, was 3—4 Stunden dauert. Die abgekühlte Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wenn nötig filtriert, und die Flüssigkeit dann mit Salzsäure stark sauer gemacht. Das Reaktionsprodukt fällt zuerst ölig aus, nach längerem Stehen wird es aber fest und krystallin. Aus Eisessig, in dem es sich ziemlich leicht löst, erhält man es in feinen, farblosen Krystallen, die bei 131° sintern und bei 133° schmelzen. Natron- und Sodalauge lösen das Spaltungsprodukt leicht auf, ebenso siedendes Wasser. In salzsäurehaltigem Wasser ist es schwerer löslich.

0,1054 g gaben 0,1250 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_7S_2$	Gef.
S	16,60	16,30

Daß in der Verbindung eine Sulfinsäure vorliegt, folgt aus ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoff, der sie glatt zu dem nachher beschriebenen Disulfid reduziert.

2'-Äthoxy-4',5-dimethoxy-4-brom-2-disulfiddiphenylsulfon,



Eine Lösung von 1 Tl. Sulfinsäure in 6 Tln. Eisessig wird mit Bromwasserstoff-Eisessig im Überschuß versetzt und gekocht. Es scheidet sich sofort Brom ab unter Bildung des Disulfides. Ein Teil des abgespaltenen Broms wirkt substituierend: es tritt in jeden Sulfonrest ein Bromatom ein. Das beim Erkalten sich abscheidende

Digitized by Google

Reaktionsprodukt wird aus Xylol umkrystallisiert und so in derben, weißen Kryställchen erhalten, die bei 225° schmelzen. In Alkohol, Benzin und in Benzol ist das Disulfid schwer löslich. Leichter löst es sich in Eisessig und noch besser in Xylol.

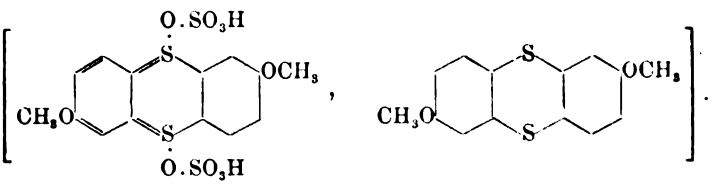
0,1457 g gaben 0,1570 $BaSO_4$ und 0,0623 AgBr.

	Ber. für $C_{30}H_{32}O_{10}Br_2S_4$	Gef.
S	14,80	14,80
Br	18,44	18,20

Löst man das Disulfid in konz. Schwefelsäure, dann entweicht Bromwasserstoff. Die rosafarbene Lösung wird bald dunkelrot und schließlich blau. Durch Wasser wird daraus ein farbloses Produkt gefällt, das mit Schwefelsäure wieder blau wird.

III. Chinoide Oxydationsprodukte des 3,7-Dimethoxythianthrens.

Halbchinoides 3,7-Dimethoxythianthrendithioniumbisulfat,



1 Tl. Dimethoxythianthren wird in 10 Tln. konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Alsbald macht sich ein kräftiger Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar, ein Zeichen, daß sich ein Oxydationsvorgang abspielt. Die durch Glaswolle filtrierte Lösung bleibt in einer flachen Schale an der Luft stehen. Schon nach wenigen Stunden beginnt von der Oberfläche aus die Krystallisation des Sulfates in blauschwarzen Blättchen, die prächtigen Bronzeglanz zeigen und wegen ihrer Schwere bald zu Boden sinken. Nach 2—3 Tagen ist die Ausscheidung beendet. Man sammelt die Krystalle in einem mit Glaswolle beschickten Gooch-Tiegel, saugt sie scharf ab und wäscht sie gründlich mit kaltem Eis-

Digitized by Google

essig aus. 4 g Dimethoxythianthren liefern so 5 g des Sulfats. Das so gewonnene Produkt enthält mehr Schwefelsäure, als der obigen Formel entspricht. Offenbar liegt ein komplexes Sulfat vor, wie sie auch in der Triphenylmethanreihe[1]) beobachtet sind. Behandelt man aber die blauen Krystalle mehreremale mit Eisessig bei Wasserbadtemperatur, dann geben sie noch Schwefelsäure an den Eisessig ab. Da sich das Aussehen der Substanz dabei nicht ändert, so muß man durch Schwefelbestimmungen feststellen, wann der Überschuß an Schwefelsäure entfernt ist. Daß es sich dabei nicht um einen willkürlich festgehaltenen Punkt handelt, davon haben wir uns des öfteren überzeugt. Der Schwefelgehalt, der nach jedesmaliger Behandlung mit warmem Eisessig zuerst rasch abnimmt, ändert sich nur noch um zehntel Prozente, sobald er dem der oben gegebenen Formel sich nähert. Auch enthalten die Laugen, die man beim Waschen des so gereinigten Produktes mit kaltem Eisessig erhält, nur noch Spuren von Schwefelsäure. Zu einem völligen Verschwinden der Schwefelsäurereaktion kommt es nicht, weil das Sulfat in Eisessig etwas löslich ist, und der gelöste Teil erleidet durch Hydrolyse Zersetzung. Bei der Reinigung mit warmem Eisessig treten darum auch merkliche Verluste ein.

Zur Analyse wird das Dithioniumbisulfat zuerst auf Ton und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Es ist an der Luft vollkommen haltbar. Beim Erhitzen schmilzt es zwischen 184° und 186° unter Zersetzung. In indifferenten Lösungsmitteln ist es unlöslich. Von Alkohol wird es unter Entfärbung zersetzt.

Leicht löst sich das Sulfat in Ameisensäure (1,22). Die tiefblaue Farbe dieser Lösung bleibt auch beim Erhitzen bestehen. Auch von starker Schwefelsäure und von konz. Salzsäure wird das Salz aufgenommen; erhitzt man die blauen Lösungen, dann tritt aber in diesem Falle unter Hydrolyse Entfärbung ein.

[1]) Gomberg u. Cone, diese Annalen **370**, 142 (1909).

Digitized by Google

0,1452 g gaben 0,2296 CO_2 und 0,0498 H_2O.
0,1301 g „ 0,2463 $BaSO_4$.
0,1272 g „ 0,2400 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{26}O_{12}S_6$	Gef.	
C	45,01	43,13	
H	3,51	3,83	
S	25,77	25,98	25,91

Durch Reduktionsmittel wie Zinnchlorür, Jodwasserstoff und Hydrochinon wird das Dithioniumsalz zum Dimethoxythianthren reduziert. Zur Bestimmung seines Oxydationswertes trägt man eine abgewogene Menge des Salzes in eine konzentrierte wäßrige Jodkaliumlösung ein, gibt 10—15 ccm Eisessig hinzu und schüttelt um, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann verdünnt man mit Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

0,1626 g Gemisch verbrauchten 18,85 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

	Ber. auf 1 Mol.	Gef.
J	253,84	216,1

Wenn der gefundene Wert von dem theoretischen auch noch erheblich abweicht, so läßt er doch keinen Zweifel darüber, daß es sich um ein halbchinoides Sulfat handelt. Zu bedenken ist auch, daß ein Teil des Dithioniumsalzes bei der Umsetzung mit der wäßrigen Jodkaliumlösung durch Hydrolyse verändert wird.

Verhalten gegen Wasser. Mit kaltem Wasser tritt das Dithioniumsalz nur sehr langsam in Reaktion, schneller mit siedendem. Am sichersten bewirkt man die Hydrolyse beim Kochen mit nicht zu verdünnter Essigsäure. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch von Dimethoxythianthren und dessen Sulfoxyd, das durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig getrennt wurde.

Zur quantitativen Bestimmung des Sulfoxydes in dem Gemisch benutzt man seine Eigenschaft, bei Gegenwart starker Säuren aus Jodkalium Jod frei zu machen, das man durch Titration bestimmt. Die Methode gibt keine genauen Werte. Versuche mit reinem Sulfoxyd

Digitized by Google

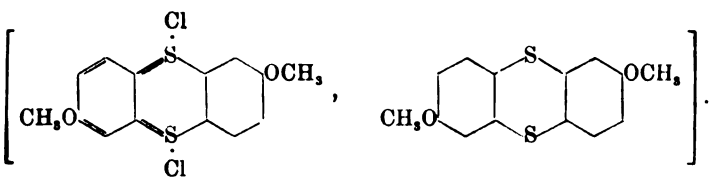
zeigten, daß man im Durchschnitt gegenüber dem theoretischen Wert 3 Proz. zu wenig findet. Für den hier in Frage stehenden Zweck ist dieser Fehler aber ohne Belang.

Wird die Hydrolyse in verdünnter Essigsäurelösung vollzogen, dann bleibt Sulfoxyd in dem Filtrat gelöst. Nach dem Abstumpfen der Essigsäure mit Ammoniak äthert man darum die Flüssigkeit mehrmals aus und vereinigt das beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende Produkt mit dem zuerst ausgeschiedenen Teil. Eine abgewogene Menge des Gemisches wird bei Anwesenheit starker Salzsäure mit Jodkalium zur Umsetzung gebracht und das freiwerdende Jod titriert.

0,1246 g Gemisch verbrauchten 19,9 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

	Ber.	Gef.
Sulfoxyd	51	46 Proz.

Halbchinoides 3,7-Dimethoxythianthrendithioniumchlorid,



Man bringt Dimethoxythianthren in 20 Tln. trocknem Benzol heiß in Lösung, kühlt auf gewöhnliche Temperatur ab und versetzt, ehe die Ausscheidung von Dimethoxythianthren beginnt, tropfenweise mit einer frisch bereiteten benzolischen Chlorlösung. Sofort färbt sich die Flüssigkeit tiefblau, und nach wenigen Augenblicken beginnt auch bereits die Abscheidung des Chlorids in blauen Kryställchen, die oft Bronzeglanz besitzen und dem Indigo täuschend ähnlich sehen. Man fährt mit der Zugabe des Chlors so lange fort, bis die Ausscheidung nicht mehr zunimmt und die Lösung sich grünlich zu färben beginnt. Dann filtriert man ab, wäscht mit trocknem Benzol und dann gut mit Hexan nach und bringt schließlich das Chlorid auf Ton. Es ist so in

Digitized by Google

kurzer Zeit trocken und dann haltbar. Beim Erhitzen schmilzt es zwischen 104° und 105° unter Abgabe von Chlor, der Schmelzrückstand ist *Dimethoxythianthren.* In indifferenten Lösungsmitteln ist das Chlorid schwer löslich, von Eisessig und von Alkohol wird es langsam zersetzt. Konz. Schwefelsäure löst den Körper leicht mit blauer Farbe. Auch konz. Salzsäure und Ameisensäure bilden blaue Lösungen, die aber nicht haltbar sind. Zur Analyse muß man das Chlorid an der Luft trocknen, da es im Vakuumexsikkator langsam Zersetzung erleidet. Daß die Ergebnisse der Analysen zu wünschen übrig lassen, ist nicht zu verwundern in Anbetracht der Tatsache, daß sich das Chlorid infolge seiner Zersetzlichkeit auf keine Weise reinigen läßt, und daß man es weder im Vakuum noch bei höherer Temperatur trocknen kann.

0,0902 g gaben 0,0367 AgCl.
0,1476 g „ 0,0668 „ .
0,1299 g „ 0,1818 $BaSO_4$.
0,1040 g „ 0,1424 „ .

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4Cl_2S_4$	Gef.	
Cl	11,37	10,07	11,20
S	20,58	19,23	18,81

Durch Reduktionsmittel wird das Chlorid in Dimethoxythianthren zurückverwandelt. Sein Oxydationswert wurde in der gleichen Weise bestimmt, wie bei dem Sulfat.

0,1035 g Gemisch verbrauchten 13,82 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.
0,1074 g „ „ 15,37 ccm . „

	Ber. auf 1 Mol.	Gef.	
J	253,84	209	223

Mit Wasser reagiert das Chlorid gerade so wie das Sulfat, man erhält ein Gemisch nahezu gleicher Teile Dimethoxythianthren und seines Sulfoxydes, das durch fraktionierte Krystallisation getrennt wurde.

Die quantitative Bestimmung des Sulfoxydes in dem Gemisch geschah in der früher angegebenen Weise.

Digitized by Google

0,2177 g Gemisch verbrauchten 36,68 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.
0,0926 g „ „ 14,00 ccm „

Ber. für $C_{14}H_{12}O_2S_2 + C_{14}H_{12}O_3S_2$		Gef.	
Sulfoxyd	51	51	44 Proz.

Bei der Darstellung des Dithioniumchlorides kann man auch andere Lösungsmittel verwenden, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. In Chloroformlösung tritt nur Blaufärbung ein, das Chlorid kommt nicht zur Abscheidung.

In allen Fällen ist die Ausbeute an der blauen Verbindung schlecht. In der Hauptsache wirkt das Chlor oxydierend und substituierend, es entstehen das Monosulfoxyd und im Kern chlorierte Abkömmlinge des Dimethoxythianthrens, die in den Mutterlaugen des blauen Dichlorides gelöst bleiben und daraus beim Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden.

Bei der Einwirkung von Brom auf eine benzolische Lösung von Dimethoxythianthren entsteht nicht das einfache halbchinoide Dithioniumbromid, sondern ein Perbromid desselben. Es ist auch tiefblau gefärbt.[1])

Eisenchloriddoppelsalz. Versetzt man eine heiße Lösung des Dimethoxythianthrens in 4 Tln. Eisessig mit einer siedend heißen Lösung von Eisenchlorid in Eisessig, dann scheidet sich sofort das Eisenchloriddoppelsalz des oben formulierten halbchinoiden Dithioniumchlorides aus. Die tiefblau gefärbten, derben Krystalle werden heiß abfiltriert und so lange mit kochendem Eisessig ausgewaschen, bis kein Eisenchlorid mehr anhaftet. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Doppelsalz schwer löslich. In Berührung mit Wasser wird es langsam zersetzt, rascher beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Dabei entsteht durch Hydrolyse ein Gemisch von Dimethoxythianthren und dessen Sulfoxyd. Reduktionsmittel führen das Doppelsalz in Dimethoxythianthren zurück.

[1]) Näheres darüber findet man bei Engelbertz, Dissertation Marburg 1914.

Digitized by Google

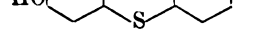
0,1464 g gaben 0,1722 AgCl.[1])
0,1133 g „ 0,0193 Fe_2O_3.

Ber. für $C_{28}H_{24}O_4Cl_2S_4 \cdot 2FeCl_3$	Gef.
Cl 29,92	29,10
Fe 11,78	11,92

Aluminiumchloriddoppelsalz. Zu einer heißen gesättigten Benzollösung von Dimethoxythianthren gibt man eine siedende benzolische Lösung von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Die Flüssigkeit färbt sich blau und es scheidet sich ein öliges Produkt von derselben Farbe ab, das beim Anreiben erstarrt. Es ist im Gegensatz zum Eisenchloriddoppelsalz leicht zersetzlich. Beim Liegen an der Luft wird es bald farblos, rascher in Berührung mit Wasser. Dabei hinterbleibt ein Gemisch von Dimethoxythianthren und seinem Monosulfoxyd.

IV. 3,7-Dioxythianthren und Oxydationsprodukte.

3,7-Dioxythianthren,



5 g Dimethoxythianthren werden mit 15 ccm Bromwasserstoff-Eisessig (bereitet aus 12 ccm einer gesättigten Lösung und 3 ccm Eisessig) im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wird dann in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Zur Entfernung von anhaftendem

[1]) Das aus Thianthren und Eisenchlorid erhältliche blaue Salz wurde früher als Doppelverbindung der beiden Komponenten angesprochen (Fries und Vogt, a. a. O.). Diese Auffassung trifft aber nicht zu. Es handelt sich dabei vielmehr um ein der Dimethoxyverbindung entsprechendes Eisenchloriddoppelsalz des Thianthrendithioniumchlorids.

0,1262 g gaben 0,1668 AgCl.

Ber. für $C_{24}H_{16}Cl_2S_4 \cdot 2FeCl_3$	Gef.
Cl 34,26	32,71

Ber. für $C_{12}H_8S_2 \cdot FeCl_3$
Cl 28,11

Digitized by Google

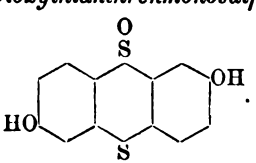
Bromwasserstoff und zur Trennung von unverseiften Anteilen behandelt man den Rückstand mit verdünnter Natronlauge, filtriert und fällt aus dem Filtrat die Dioxyverbindung durch Ansäuern wieder aus. Nach dem Trocknen auf Ton und dann auf dem Wasserbade reinigt man das Produkt durch Umkrystallisieren aus Xylol. Feine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 233°, in Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol und in Xylol, schwer in Benzin und in Alkohol.

0,1644 g gaben 0,3506 CO_2 und 0,0510 H_2O.
0,1417 g „ 0,2645 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_8O_2S_2$	Gef.
C	58,17	58,02
H	3,39	3,25
S	25,84	25,65

Gegen konz. Schwefelsäure und gegen Halogene verhält sich die Dioxyverbindung wie ihr Dimethyläther, sie gibt damit blaue, halbchinoide Salze.

3,7-Dioxythianthrenmonosulfoxyd,



Durch Einwirkung von Salpetersäure lassen sich einfache Oxydationsprodukte des Dioxythianthrens nicht gewinnen, da gleichzeitig Nitrierung eintritt. Gut bewährt sich dagegen Perhydrol.

Man löst Dioxythianthren in 20 Tln. Eisessig, versetzt mit der berechneten Menge Perhydrol und läßt bei gewöhnlicher Temperatur etwa einen Tag stehen. Das Sulfoxyd scheidet sich in prismatischen Krystallen aus, die über 300° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit rotvioletter Farbe, die beim Stehen an der Luft allmählich in Tiefblau übergeht.

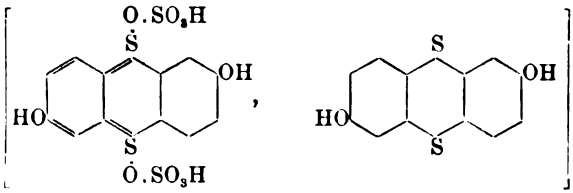
0,1175 g gaben 0,2038 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_8O_3S_2$	Gef.
S	24,27	23,85

Digitized by Google

V. Chinoide Oxydationsprodukte des 3,7-Dioxythianthrens.

Halbchinoides 3,7-Dioxythianthrendithioniumbisulfat,



Dioxythianthren wird in 10 Tln. konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht. Dabei entwickelt sich Schwefeldioxyd. Läßt man die tiefblaue, filtrierte Lösung an der Luft stehen, dann beginnt nach einigen Stunden die Abscheidung prächtiger, blauer, prismatischer Krystalle, die von den aus Dimethoxythianthren nicht zu unterscheiden sind. Die Reinigung erfolgt in der gleichen Weise wie bei der Dimethylverbindung. Die vollkommen trockne Substanz scheint unbegrenzt haltbar zu sein.

Sie schmilzt zwischen 198° und 202° unter Zersetzung. In Ameisensäure löst sie sich leicht mit tiefblauer Farbe, in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol oder Benzin ist sie unlöslich. Auch in Eisessig löst sich der Körper nur wenig; kocht man ihn mit der Säure, so wird er völlig zersetzt.

0,1657 g gaben 0,2584 CO_2 und 0,0410 H_2O.
0,1214 g „ 0,2426 $BaSO_4$.
0,1154 g „ 0,2374 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{16}O_{12}S_6$	Gef.	
C	41,70	42,50	
H	2,34	2,76	
S	27,78	27,45	28,26

Durch Reduktionsmittel, z. B. durch Zinnchlorür, wird das Sulfat zum Dioxythianthren reduziert. Die Bestimmung seines Oxydationswertes erfolgte in der früher beschriebenen Weise.

0,1086 g verbrauchten 13,58 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.
0,1254 g „ 15,78 ccm „

	Ber. auf 1 Mol.	Gef.	
J	253,84	215,6	217

Digitized by Google

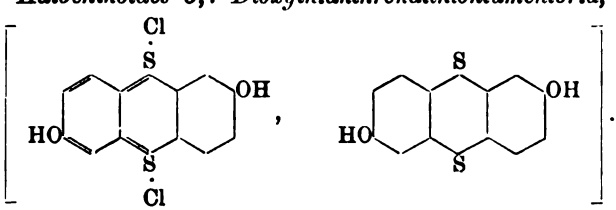
Zur Bestimmung der salzartig gebundenen Schwefelsäure wurde eine abgewogene Menge des Salzes in kalte verdünnte Natronlauge eingetragen, die Lösung dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und von dem sich ausscheidenden amorphen Produkt abfiltriert. Im Filtrat wurde dann die Schwefelsäure in der üblichen Weise als Bariumsalz gefällt.

0,2013 g gaben 0,1382 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{24}H_{16}O_4S_4:(OSO_3H)_2$		Gef.
SO_4	27,82	28,25

Durch Hydrolyse erhält man aus dem Dithioniumbisulfat nicht, wie man es nach den Beobachtungen bei dem entsprechenden Dimethyläther erwarten sollte, ein Gemisch von Dioxythianthren und seinem Sulfoxyd, sondern eine amorphe, weiße Verbindung, die sich nicht mehr zum Dioxythianthren reduzieren läßt und mit konz. Schwefelsäure das blaue Dithioniumbisulfat nicht zurückliefert. Sie löst sich nur schwer und mit grünlich-blauer Farbe in der Säure auf. Beim Eintragen des blauen Salzes in verdünnte Natronlauge entsteht dasselbe Produkt, über dessen Natur wir noch ganz im unklaren sind.

Halbchinoides 3,7-Dioxythianthrendithioniumchlorid,



Zu einer Lösung von Dioxythianthren in 10 Tln. Eisessig gibt man unter Schütteln tropfenweise eine Lösung von Chlor in Eisessig. Jeder Tropfen bewirkt die Abscheidung des tief blau gefärbten Chlorids. Man fährt mit der Chlorzugabe so lange fort, bis die Lösung eine grünliche Farbe annimmt und keine merkliche Ausscheidung mehr zu beobachten ist. Dann filtriert man die blaue Verbindung ab und wäscht sie mit Eisessig und mit Hexan aus. Die Ausbeute ist nicht gut; es

Digitized by Google

bilden sich nebenher in Eisessig lösliche, im Kern chlorierte Produkte.

Lufttrocken ist das blaue Chlorid recht beständig. In indifferenten Lösungsmitteln ist es kaum löslich. Durch Wasser oder besser durch wasserhaltige Lösungsmittel wird es hydrolysiert. Dabei entsteht das gleiche amorphe Produkt wie aus dem Sulfat. Das Chlorid schmilzt unter Zersetzung bei 118°.

0,1252 g gaben 0,0472 AgCl und 0,1768 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{16}O_4S_4Cl_2$	Gef.
Cl	12,50	10,51
S	22,61	21,85

Durch Reduktion wird das Chlorid vollständig in Dioxythianthren zurückverwandelt. Sein Oxydationswert wurde in der früher angegebenen Weise bestimmt.

0,1252 g verbrauchten 19,70 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

	Ber. für 1 Mol.	Gef.
J	253,84	223

Halbchinoides 3,7-Dioxythianthrendithioniumbromid.

Das Dithioniumbromid wird in der gleichen Weise gewonnen wie das Chlorid. Auch in seinem Verhalten gleicht es ihm völlig. Die kleinen Kryställchen sind tiefblau gefärbt.

0,0940 g gaben 0,0519 AgBr und 0,1356 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{16}O_4S_4Br_2$	Gef.
Br	24,36	23,50
S	19,55	19,82

0,1059 g verbrauchten 14,5 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

	Ber. für 1 Mol.	Gef.
J	253,84	224,4

Neben der Bildung des blauen Bromids tritt bei der Einwirkung von Brom auf das Dioxythianthren in Eisessiglösung auch Substitution im Kern ein, in der Siedehitze ausschließlich. Mit der nötigen Menge Brom läßt sich so leicht ein Tetrabromdioxythianthren erhalten, das bei 291° schmilzt.

(Geschlossen am 26. Dezember 1914.)

Digitized by Google

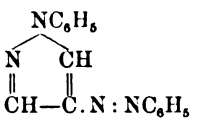
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

I. Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol und über Semidinumlagerungen in der Pyrazolreihe;

von *A. Michaelis* und *Arthur Schäfer.*

(Eingelaufen am 18. September 1914.)

Von Th. Zincke und O. Kegel[1]) wurden im Jahre 1889 durch Reduktion des 1-Phenyl-4-azobenzolpyrazols[2]) $C_{15}H_{12}N_4$ oder



vermittelst Zinnchlorürs und konz. Salzsäure zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_4$ erhalten, die also 2 Atome Wasserstoff mehr als die Ausgangsverbindung enthielten. Die eine derselben schmolz bei 75–77° und bildete ein schwer lösliches Chlorhydrat ($C_{15}H_{14}N_4$, HCl) und Sulfat, die andere bei 192—193°, und bildete ein leicht lösliches salzsaures und schwefelsaures Salz. Beide Basen sind später niemals wieder untersucht worden.

Es schien nun nicht uninteressant zu sein, das von Michaelis und Leonhardt[3]) dargestellte *1-Phenyl-*

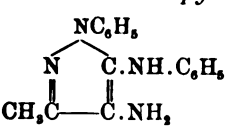
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1478 (1889).

[2]) Zuerst dargestellt von v. Pechmann und Wehsarg [Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2993 (1888)] durch Einwirkung von Dinitrosoaceton, von Zincke und Kegel von dem symmetrischen Tetrachloraceton auf Phenylhydrazin. Vgl. v. Pechmann und K. Jenisch, ebenda **24**, 3258 (1891), v. Pechmann und L. Vanino ebenda **27**, 222 (1894), S. Levy und C. F. Witte, diese Annalen **252**, 345 (1889).

[3]) Diese Annalen **338**, 189 (1904).

Digitized by Google

3-methyl-4-benzolazopyrazol $C_{16}H_{14}N_4$, das man leicht in größerer Menge erhalten kann, einer ähnlichen Reduktion zu unterwerfen. Der eine von uns veranlaßte daher Hrn. Felix Abraham[1]), eine solche (im Jahre 1909) auszuführen. Hierbei trat die Frage in den Vordergrund, ob es nicht gelingen werde, durch diese Reduktion Anilin abzuspalten und so zu dem 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol zu gelangen, dessen Untersuchung für uns um so größeres Interesse darbot, als kurz vorher von Michaelis und Brust[2]) das isomere 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol genauer untersucht war. In der Tat erhielt Herr Abraham durch Reduktion des genannten Azopyrazols in alkoholischer Lösung durch Zinnchlorür und Salzsäure neben reichlichen Mengen von Anilin eine wohlcharakterisierte Base von der Zusammensetzung eines Phenylmethylaminopyrazols $C_{10}H_{11}N_3$, die bei 141° schmolz, ein schwer lösliches salzsaures Salz bildete, sich leicht mit Aldehyden kondensierte und leicht acetylieren und diazotieren ließ. Bei späteren Versuchen ergab sich jedoch, daß die diazotierte Base nur in saurer Lösung, und auch dann nur langsam, in alkalischer Lösung dagegen nicht kuppelte. Es entstand dann vielmehr eine weiße, bei 154° schmelzende Verbindung, die Abraham als eine Diazoamidoverbindung betrachtet hatte, die aber noch mehr die Eigenschaften einer Azimidoverbindung der Pyrazolreihe[2]) zeigte. Der Vergleich nun dieser bei 141° schmelzenden Base mit einer später (1911) von Reese und dem einen[3]) von uns dargestellten Verbindung, dem *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol*, $C_{16}H_{16}N_4$,



ergab eine überraschende Ähnlichkeit. Beide zeigten den-

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1909.

[2]) Michaelis und Klopstock, diese Annalen **354**, 109 (1907).

[3]) Diese Annalen **385**, 16 (1911).

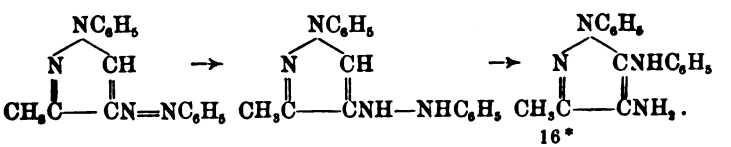
Digitized by Google

selben Schmelzpunkt, gaben ein schwerlösliches, bei 240° schmelzendes Chlorhydrat und mit salpetriger Säure eine weiße, bei 154° schmelzende, höher erhitzt verpuffende Verbindung. Auch die Acetylverbindungen verhielten sich gleich, sie krystallisierten beide mit 1 Mol. H_2O und zeigten fast denselben Schmelzpunkt.

Erneute Analysen der von Abraham dargestellten Base bestätigten zunächst die von demselben angegebene Formel $C_{10}H_{11}N_3$. Als aber die Base wiederholt umkrystallisiert und unter Zusatz von viel feinpulvrigem Kupferoyxd verbrannt wurde, stieg der Kohlenstoffgehalt und zuletzt wurden genau auf die Formel $C_{16}H_{16}N_4$ stimmende Werte erhalten. Diese Formel wurde durch die Analyse der Salze bestätigt, bei denen in der Menge des Säurerestes (Cl, J, SO_4) ein sehr erheblicher Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der beiden möglichen Körper vorhanden ist. Dagegen war die Zusammensetzung der Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Säuren in beiden Fällen fast die gleiche, namentlich im Stickstoffgehalt (s. den experimentellen Teil). Der direkte Vergleich der beiden nach den verschiedenen Methoden dargestellten Basen ergab deren Identität und ebenso die der genannten Derivate.

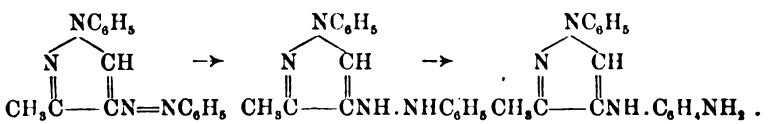
Danach bildet sich also durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazols in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol, dessen Konstitution, da es durch Reduktion des 4-Nitroso-5-anilinopyrazols dargestellt wurde, einwandfrei festgestellt ist.

Es wird voraussichtlich bei der Reduktion des 4-Azobenzolpyrazols zuerst die Hydrazoverbindung gebildet und diese erleidet nun Semidinumlagerung, indem der Rest NHC_6H_5 aus der 4-Stellung in die 5-Stellung wandert:

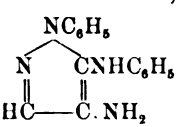


Digitized by Google

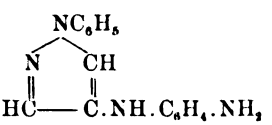
Die Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazopyrazols genau nach den Angaben von Zincke und Kegel in einer Lösung oder Suspension von konz. Salzsäure (ohne Zusatz von Alkohol) durch Zinnchlorür ergab eine neue, und zwar im Unterschiede von dem Verhalten des Pyrazols $C_{15}H_{12}N_4$, nur eine Base $C_{16}H_{16}N_4$, die mit der oben beschriebenen isomer war. Dieselbe schmolz bei 189° und gab ein in Wasser leicht lösliches, salzsaures und schwefelsaures Salz. Nach der Zusammensetzung des ersteren $C_{16}H_{16}N_4.HCl$ und der Acetylverbindung enthält sie gleichfalls eine NH_2-Gruppe. Sie läßt sich glatt diazotieren und die erhaltene Diazolösung kuppelt sofort mit alkalischer β-Naphtollösung unter Bildung eines roten Farbstoffs. Danach ist die durch Reduktion der Azobenzolverbindung entstandene Hydrazoverbindung unzweifelhaft so umgelagert, daß eine NH_2-Gruppe in denBenzolrest des Azobenzols eingetreten ist:



Die beiden von Zincke und Kegel erhaltenen Basen entsprechen offenbar den beiden oben beschriebenen Verbindungen. Die bei 75—77° schmelzende Base der beiden genannten Chemiker entspricht danach unserer Base vom Schmelzp. 141—142°; beide geben schwer lösliche, salzsaure und schwefelsaure Salze, und die Base vom Schmelzp. 192—193° unserer Base vom Schmelzp. 189°. Es ist danach anzunehmen, daß diese Basen auch analoge Konstitution haben[1]):



Schmelzp. 75—77°.



Schmelzp. 192—193°.

[1]) Da bei diesen Verbindungen die 3-Stellung des Pyrazolringes nicht durch ein Alkyl besetzt ist, könnte allerdings bei der hochschmelzenden Base die NH_2-Gruppe auch hierher gewandert sein.

Digitized by Google

Wir hatten somit durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazols nur Umlagerungsprodukte des entsprechenden Hydrazobenzols, aber nicht das ursprünglich erwünschte 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol erhalten. Dasselbe wurde aber doch noch, wenn auch in etwas anderer Weise, gewonnnen.

Kurze Zeit nach Abschluß der Untersuchung des Hrn. Abraham wurde dem einen von uns von Hrn. Dr. Stolz in Höchst a. M. ein Körper gesandt, den er bei der Reduktion des von Michaelis und Leonhardt dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-benzolazopyrazols mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür neben dem 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol (siehe die folgende Abhandlung) erhalten hatte, der nach Bildung und Zusammensetzung ein 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol sein mußte.

Zur näheren Untersuchung dieses Körpers, die uns Hr. Dr. Stolz in dankenswerter Weise überließ, mußten wir zunächst größere Mengen der Verbindung zur Verfügung haben. Ein Versuch, diese nach derselben Methode zu gewinnen, die Hr. Dr. Stolz im Fabriklaboratorium angewandt hatte, ergab, daß diese bei dem Arbeiten in dem Maßstabe, wie es in dem uns zur Verfügung stehenden Laboratorium möglich war, nicht zum Ziele führte. Dagegen gelang es uns, die Verbindung leicht aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol nach derselben Methode zu erhalten, nach der von Michaelis und Behn[1]) aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol das 1-Phenyl-3-methylpyrazol dargestellt wurde: Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor.

Das *1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol* ist ein sehr gut charkterisierter, bei 88° schmelzender Körper, der in seinen Reaktionen von dem isomeren 5-Aminopyrazol ganz verschieden ist.

Durch Einwirkung der Halogene entstehen aus letz-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2606 (1900).

Digitized by Google

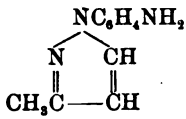
terem leicht gut krystallisierende 4-Halogenderivate, während eine salzsaure Lösung des 4-Aminopyrazols mit Brom (dessen Wirkung wir allein untersucht haben) unter Abspaltung der NH_2-Gruppe als Bromammonium neben dunkeln harzartigen Verbindungen ein gebromtes 5-Pyrazolon liefert. Durch salpetrige Säure bildet sich aus dem 5-Aminopyrazol in verdünnter salzsaurer Lösung neben etwas Diazoniumchlorid hauptsächlich das 4-Isonitroso-5-imino-pyrazolon, während das 4-Aminopyrazol stets glatt diazotiert wird. Mit aromatischen Aldehyden kondensiert sich das 5-Aminopyrazol erst beim Erhitzen im Ölbad auf 130—140° und im Verhältnis von 2 Mol. Aminopyrazol zu 1 Mol. Aldehyd, indem der Aldehydrest zu dem 4-C-Atom des Aminopyrazols tritt. Das 4-Aminopyrazol kondensiert sich mit den genannten Aldehyden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung im Verhältnis von 1 Mol.: 1 Mol., so daß der Aldehydrest zu dem Stickstoff der Aminogruppe tritt. In dieser Beziehung und in seinem Verhalten zu Säurechloriden, Säureanhydriden und Harnstoffbildnern kann man das 4-Aminopyrazol als das Anilin der Pyrazolreihe bezeichnen.

Mit Wasserstoffsuperoxyd bildet das 5-Aminopyrazol ferner eine Aziverbindung, die 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als das Aminopyrazol. Das 4-Aminopyrazol bildet dagegen mit Wasserstoffsuperoxyd einen Körper $C_{10}H_{11}O_2N_3$, der also zwei Sauerstoffatome mehr enthält als die Ausgangsverbindung. Er bildet schöne rote Blättchen, schmilzt bei 187° und wird durch konz. Salzsäure wesentlich in ein Gemisch von 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-pyrazolon und 4-Aminopyrazol übergeführt.

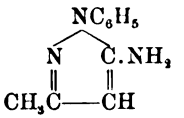
In ihren Salzen sowie in ihrem Verhalten zu Säurechloriden und Harnstoffbildnern sind sich dagegen die beiden Aminopyrazole ganz ähnlich.

Nach Darstellung des 4-Aminopyrazols sind nunmehr alle möglichen Monoaminoverbindungen des 1-Phenyl-3-methylpyrazols bekannt:

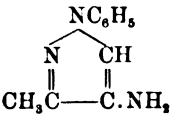
Digitized by Google



1-Aminophenyl-3-methylpyrazol[1]), Schmelzp. 99°

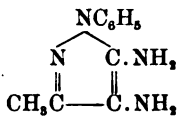


1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol, Schmelzp. 116°

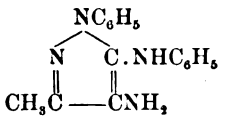


1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol, Schmelzp. 88°

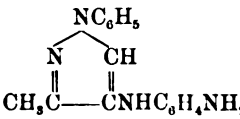
an welche sich ein 4,5-Diaminopyrazol und die beiden oben angeführten Umlagerungsprodukte des Phenylmethyl-4-hydrazobenzolpyrazols anschließen:



1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol[2]), Schmelzp. 119°



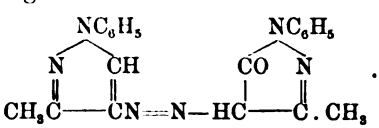
1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol, Schmelzp. 142°



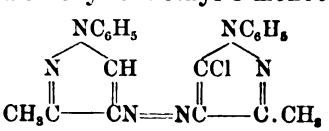
1-Phenyl-3-methyl-4-phenylendiaminopyrazol, Schmelzp. 189°

Es ist uns aber auch gelungen, von dem 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol aus das 1-Phenyl-3-methyl-4-hydrazopyrazol und das entsprechende Azopyrazol zu erhalten.

Läßt man das 4-Diazoniumchlorid des 1-Phenyl-3-methylpyrazols auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in Eisessiglösung einwirken, so entsteht durch Kupplung eine schön krystallisierende rote Verbindung von der Zusammensetzung



Aus dieser erhält man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid das 1-Phenyl-3-methyl-5-monochlorazopyrazol:

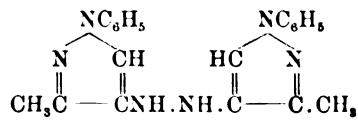


[1]) Knorr und Macdonald, diese Annalen **279**, 221 (1894).

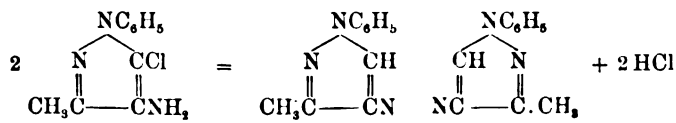
[2]) Michaelis und Klopstock, diese Annalen **344**, 109 (1907).

Digitized by Google

Behandelt man diese Verbindung in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so wird das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt und der Azorest gleichzeitig zu dem Hydrazorest reduziert. Das so erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-4-hydrazopyrazol



bildet schwach gelb gefärbte, bei 209° schmelzende Krystalle. Oxydiert man dasselbe in Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man das Azopyrazol selbst, wenn auch mit geringer Ausbeute. Besser wird dieses gewonnen, indem man die in der folgenden Abhandlung beschriebene Verbindung, das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol in alkohol-ätherischer Lösung auf 150° erhitzt. Durch eine eigentümliche Reaktion entsteht hierbei unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium das 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol

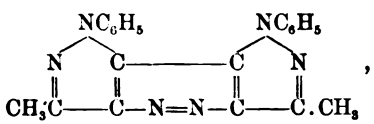


Die Salzsäure zerstört dann einen andern Teil des 4-Amino-5-chlorpyrazols unter Abspaltung von Ammoniak. In etwas größerer Menge erhält man das Phenylmethylazopyrazol durch Erhitzen des 2-Chlormethylates des Phenylmethyl-4-aminochlorpyrazols oder des 4-Aminoantipyrinchlorids in gleicher Weise mit Alkohol und Äther, wie im experimentellen Teil näher angegeben wird.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol krystallisiert in langen gelben Nadeln, schmilzt bei 260° und sublimiert unverändert. Es ist ein sehr schöner, sehr beständiger Körper, der namentlich bei elektrischem Licht oder in ätherischer Lösung eine schön gelbgrüne Fluorescenz zeigt.

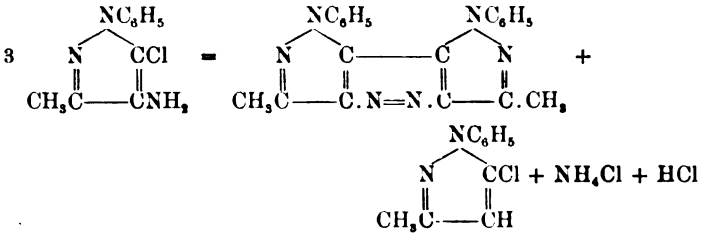
Digitized by Google

Obgleich die als Phenylmethyl-4-hydrazo- und -azopyrazol bezeichneten Körper bei der Analyse sehr gut auf diese Formel stimmende Zahlen gaben und auch die Bildungsweise derselben für die angegebenen Formeln spricht, möchten wir diese dennoch nur mit einem gewissen Vorbehalt aufstellen. Bei dem Phenylmethyl-4-hydrazopyrazol ist einerseits auffallend, daß durch Reduktion des Phenylmethyl-5-chlor- oder -5,5'-dichlorazopyrazols mit Zinkstaub und Natronlauge ein Hydrazopyrazol entstehen soll, während bei der Reduktion des Phenylmethyl-5-chlorazobenzolpyrazols durch dieselben Reagenzien immer das Phenylmethyl-4-azobenzolpyrazol entsteht, und anderseits erfolgt die Oxydation dieses Hydrazopyrazols nur merkwürdig schwierig. Bei dem Phenylmethyl-4-azopyrazol muß es auffallen, daß die Reduktion desselben äußerst schwierig erfolgt. Es kann jedoch dieses Verhalten darauf zurückgeführt werden, daß die Azoverbindungen der Pyrazole gegenüber denen der aromatischen Reihe möglicherweise ähnliche Verschiedenheiten aufweisen wie die Diazoverbindungen, die bekanntlich in der Pyrazolreihe sehr viel beständiger sind als in der aromatischen. Möglich wäre jedoch auch, daß beide Körper zwei Atome Wasserstoff weniger enthielten, was bei dem hohen Molekulargewicht auf die analytischen Zahlen nur einen geringen Einfluß hat. Dann würde der als Hydrazoverbindung bezeichnete Körper die Azoverbindung darstellen und die sogenannte Azoverbindung einen inneren sechsgliedrigen Ring mit zwei Stickstoffatomen besitzen:



wodurch die große Widerstandsfähigkeit bei der Reduktion erklärt würde. Die Verbindung könnte dann neben dem tatsächlich gefundenen Chlorammonium nach der Gleichung entstehen:

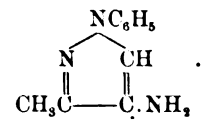
Digitized by Google



Ob diese oder die zuerst ausgesprochene Ansicht die richtige ist, müssen weitere experimentelle Untersuchungen entscheiden.

1. Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol und dessen Derivate.

1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol, $C_{10}H_{11}N_3$.



Diese Verbindung wird, wie schon angeführt, durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazols, dessen Darstellung in der folgenden Abhandlung beschrieben ist, vermittelst Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhalten. Man muß dazu genau in folgender Weise verfahren:

Je 2 g des genannten 5-Chlorpyrazols werden mit 20 g 20prozentiger Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor 3 Stunden auf 150—160° erhitzt. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst Verharzung eintritt. Die nur noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird von dem überschüssigen amorphen Phosphor abfiltriert, der Rückstand gut ausgewaschen und das Filtrat mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Der abgeschiedene grauweiße Niederschlag wird mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, der rot gefärbte ätherische Auszug mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther vom Filtrat abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das nach kurzer Zeit zu einer krystal-

Digitized by Google

linischen Masse erstarrt, die aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert wird. Man erhält so aus 2 g des 5-Chlorpyrazols 1,4 g 4-Aminopyrazol.

I. 0,1778 g gaben 0,4513 CO_2 und 0,1002 H_2O.
0,1251 g „ 26,2 ccm Stickgas bei 17° und 752 mm Druck.
0,1939 g „ in 20,0 Eisessig 0,199° Gefrierpunktserniedrig.
II. 0,1450 g „ 0,3682 CO_2 und 0,0842 H_2O.
0,2834 g „ in 25,0 Benzol 0,32° Gefrierpunktserniedrig.

	Ber.	Gef.	
		I.	II.
C	69,31	69,23	69,25
H	6,41	6,30	6,44
N	24,28	24,39	—
M	173	189	177

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol krystallisiert aus Benzol und Petroläther in schneeweißen Nadeln, aus reinem Benzol oder Äther in farblosen, dicken, gut ausgebildeten Krystallen und schmilzt bei 88°. Es siedet unter Atmosphärendruck ganz unzersetzt bei 312—313°. An der Luft färbt es sich bei längerem Liegen rötlich. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, etwas löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. Unter Salzbildung löst es sich ferner leicht in verdünnten Säuren. Fehlings Lösung wird von der Verbindung nicht reduziert, ammoniakalische Silberlösung langsam beim Kochen. Ähnlich wie bei dem 5-Aminopyrazol entsteht mit Jodnatrium-Wismutjodid auch in ganz verdünnter Lösung ein ziegelroter Niederschlag. Die wäßrige Lösung des 4-Aminopyrazols wird (auch analog dem 5-Aminopyrazol) durch einen Tropfen eines Gemisches von 2 ccm Ferricyankaliumlösung (1:10) und einem Tropfen Eisenchloridlösung auch noch in starker Verdünnung blau gefärbt.

Die essigsaure Lösung gibt mit Chlorkalklösung einen rotbraunen, die alkoholische Lösung einen roten Niederschlag. Die salzsaure Lösung trübt sich auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung etwas, färbt sich mit Goldchloridlösung rötlichgelb und scheidet beim Stehen

Digitized by Google

einen dunkelbraunen Körper aus. Versetzt man eine salzsaure Lösung mit Bromwasser, so tritt zuerst eine dunkelblaue, auf Zusatz von mehr Bromwasser eine grüne Färbung ein. Als zu einer Lösung von 1 g der Base in 10 ccm verdünnter Salzsäure 200 ccm gesättigten Bromwassers hinzugefügt wurden, schieden sich aus der grünen Flüssigkeit beim Stehen weiße Nadeln neben einem braunen harzartigen Körper aus. Diese Nadeln ließen sich aus Wasser umkrystallisieren, färbten sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 72° rot und schmolzen bei 168°. Der stark bromhaltige Körper löste sich in Natronlauge und wurde durch Säure wieder abgeschieden. Mit Benzaldehyd färbte er sich rot. Er hatte demnach die Eigenschaften eines Pyrazolons, doch reichten die erhaltenen Mengen zur näheren Untersuchung nicht aus.

Salzsaures Salz $C_{10}H_{11}N_3$, HCl. Läßt man eine Lösung des 4-Aminopyrazols in verdünnter Salzsäure im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verdunsten, so scheidet sich das Salz in farblosen Nadeln ab. Aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert, erhält man das Salz in Blättchen, die bei 209° schmelzen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wurde analysiert in Form des

Platindoppelsalzes $(C_{10}H_{11}N_3, HCl)_2PtCl_4$. Versetzt man eine wäßrige Lösung des Salzes (oder der Base in verdünnter Salzsäure) mit 10prozentiger Platinchloridlösung, so scheiden sich aus der zuerst klaren Flüssigkeit kleine gelbe Nadeln des Platindoppelsalzes ab.

0,1262 g gaben 0,0326 Pt.

Ber. 25,79 Gef. 25,83

Das Salz schmilzt bei 226° unter Zersetzung und ist in heißem Wasser mäßig leicht, in Alkohol schwer löslich.

Pikrinsaures Salz $C_{10}H_{11}N_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Versetzt man eine Lösung berechneter Mengen der Komponenten in heißem Alkohol mit Wasser bis zur milchigen Trübung,

Digitized by Google

so scheidet sich das Salz in kleinen gelben Nadeln ab, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

0,1245 g gaben 22,5 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,89	20,99

Das Salz bildet dunkelgelbe Krystalle, schmilzt unter Zersetzung bei 138° und ist löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

1-Phenyl-3-methyl-dioxy-4-aminopyrazol.

Diese Verbindung entsteht durch Oxydation des 4-Aminopyrazols in Eisessiglösung durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd, jedoch immer nur in geringer Ausbeute. Zur Darstellung derselben muß man ganz genau in folgender Weise verfahren. Je 1 g des 4-Aminopyrazols wird in 30 g Eisessig gelöst und 20 g 3prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Man erwärmt dann langsam bis zum Sieden, wobei die anfangs hellgelbe Lösung eine dunkelrote Farbe annimmt und sich gelbrote Nadeln auszuscheiden beginnen. Nachdem man die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten hat, läßt man erkalten, filtriert den ausgeschiedenen Körper ab und trocknet ihn über Natronkalk. Eventuell wird er aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0,25 g.

I. 0,1050 g gaben 0,2268 CO_2 und 0,0432 H_2O.
0,1304 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 13° u. 758 mm Druck.
II. 0,2211 g „ 0,4799 CO_2 und 0,0889 H_2O.
0,1488 g „ 26,2 ccm Stickgas bei 15° u. 741 mm Druck.

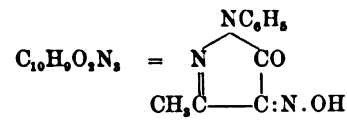
	Ber. für		Gef.	
	$C_{10}H_9O_2N_3$	$C_{10}H_{11}O_2N_3$	I	II
C	59,11	58,53	58,91	59,19
H	4,43	5,36	4,60	4,49
N	20,69	20,48	20,45	20,33

Diesen Analysen nach hat die Verbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_9O_2N_3$, doch ist dem Verhalten derselben zufolge die um 2 Atome Wasserstoff reichere Formel wahrscheinlicher.

Digitized by Google

Das Phenylmethyldioxy-4-aminopyrazol bildet feine lange Nadeln, die je nach ihrer Dicke eine rotgelbe oder mehr hellorange Farbe besitzen, und schmilzt bei 187°. Es ist löslich in Äther, Chloroform und heißem Eisessig, schwerer in kaltem Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther, nicht in wäßrigem Alkali und verdünnter Salzsäure.

Erhitzt man die Verbindung mit einer genügenden Menge konzentrierter Salzsäure, so geht sie mit gelber Farbe in Lösung. Auf Zusatz von Wasser fällt aus dieser ein orangefarbener Körper aus, von dem man noch etwas mehr durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther erhält. Dieser Körper war halogenfrei, schmolz bei 156—157° und löste sich leicht und klar in verdünnter wäßriger Natronlauge. Durch Zinkstaub wurde er in Eisessiglösung leicht reduziert, indem eine farblose Flüssigkeit entstand, die an der Luft nach einiger Zeit rote Flocken von den Eigenschaften der Rubazonsäure ausschied. Danach besitzt der Körper alle Eigenschaften des von Knorr[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Phenylmethyl-5-pyrazolon erhaltenen Phenylmethyl-4-isonitroso-5-pyrazolons, das nach der ersten der oben angegebenen Formeln mit dem Dioxyaminopyrazol isomer ist:



Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther ließ sich aus der oben genannten salzsauren Lösung in geringer Menge noch ein zweiter Körper isolieren, der bei 260° schmolz und in ätherischer Lösung stark gelbgrün fluoresciert. Es war danach wahrscheinlich das unten beschriebene Phenylmethyl-4-azopyrazol. Durch Eindampfen der mit Äther ausgeschüttelten Lösung, Filtrieren und

[1]) Diese Annalen **238**, 185 (1887).

Digitized by Google

Übersättigen mit Alkali konnten schließlich nicht unbeträchtliche Mengen von Phenylmethyl-4-aminopyrazol isoliert werden. Danach ist also das Phenylmethylisonitrosopyrazolon nicht ein einfaches Umlagerungsprodukt des Dioxyaminopyrazols, sondern ein Zersetzungsprodukt neben anderen Körpern. Aus diesem Grunde halten wir die Formel $C_{10}H_{11}O_2N_3$ für wahrscheinlicher, indem dann die Bildung der oben genannten Körper nach den Gleichungen erfolgen kann:

$$\underset{\text{Dioxyaminopyrazol}}{3\,C_{10}H_{11}O_2N_3} = \underset{\text{4-Isonitrosopyrazol}}{2\,C_{10}H_9O_2N_3} + \underset{\text{4-Aminopyrazol}}{C_{10}H_{11}N_3} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Dioxyamino-pyrazol}}{C_{10}H_{11}O_2N_3} + \underset{\text{4-Aminopyrazol}}{C_{10}H_{11}N_3} = \underset{\text{Phenylmethyl-4-azopyrazol}}{C_{10}H_9N_2.N{=}N.C_{10}H_9N_2} + 2H_2O$$

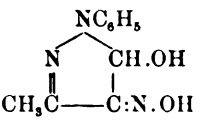
Übergießt man das 1-Phenyl-3-methyldioxy-4-aminopyrazol mit Alkohol, erhitzt und fügt nun tropfenweise verdünnte Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, so geht die Verbindung mit hellroter Farbe in Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser völlig klar bleibt. Verdampft man nun den Alkohol, filtriert und fügt zu dem Filtrat tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich ein ziegelroter Körper ab, der, mit Wasser gut ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet, ein Hydrat des Dioxyaminopyrazols zu sein scheint. Die Verbindung schmilzt bei 85° unter Aufschäumen und löst sich leicht in Äther und Alkohol, sowie auch in verdünnter wäßriger Natronlauge mit gelber Farbe. Auch beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht sie leicht in Lösung, und Wasser scheidet aus dieser das Knorrsche 4-Isonitrosopyrazolon aus.

Löst man das 1-Phenyl-3-methyldioxy-4-aminopyrazol in Alkohol mit einem Überschuß von Natronlauge, so erhält man nach dem Verdampfen des Alkohols eine Lösung, aus der Säure nichts ausscheidet. Macht man die Lösung alkalisch und schüttelt mit Äther aus, so

Digitized by Google

erhält man einen in Nadeln krystallisierten noch etwas gefärbten Körper, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther als das bei 88° schmelzende 4-Aminopyrazol ergab. Das Dioxy-4-aminopyrazol wird also schon durch alkoholisches Alkali zu dem Ausgangskörper reduziert. Noch schneller erfolgt diese Reduktion, wenn man die alkoholisch-alkalische Lösung mit Zinkstaub erhitzt.

Was die Konstitution des Dioxyaminopyrazols betrifft, so wäre eine Formel wie

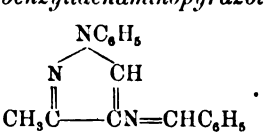


möglich, doch können hierüber erst weitere experimentelle Untersuchungen, die wir uns vorbehalten, entscheiden.

Kondensationsprodukte des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols mit aromatischen Aldehyden.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das 4-Aminopyrazol entweder mit etwas mehr als der berechneten Menge des Aldehydes (bei festen Aldehyden unter Zusatz von Alkohol) 5 Minuten lang über der Bunsenflamme erwärmt und die gelbbraune Lösung mit Alkohol verdünnt, oder die Lösung des 4-Aminopyrazols in Eisessig mit dem Aldehyd versetzt (wie bei der Darstellung von Hydrazonen) und in beiden Fällen Wasser bis zur Trübung hinzugefügt. Die dann nach kurzer Zeit krystallinisch ausgeschiedene Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzylidenaminopyrazol, $C_{17}H_{15}N_3$.



Die Verbindung bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 113°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol,

Digitized by Google

nicht in Petroläther und wird durch Salzsäure beim Erwärmen in ihre Komponenten zerlegt.

0,2344 g gaben 0,6710 CO_2 und 0,1190 H_2O.
0,1242 g „ 19,6 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	78,16	78,07
H	5,74	5,68
N	16,09	15,90

1-Phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzylidenaminopyrazol,

$C_{10}H_9N_2N{:}CHC_6H_4NO_2 = C_{17}H_{14}N_4O_2$.

Orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 169°, die sich gegen Lösungsmittel ähnlich der vorhergehenden Verbindung verhalten.

0.1224 g gaben 19,1 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,30	18,03

1-Phenyl-3-methyl-4-o-oxybenzylidenaminopyrazol,

$C_{10}H_9N_2.N{:}CHC_6H_4OH = C_{17}H_{15}N_3O$.

Diese unter Anwendung von Salicylaldehyd erhaltene Verbindung krystallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei 103°. Sie ist leicht löslich in Äther und in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Petroläther und löst sich auch in warmer Natronlauge.

0,1122 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,16	14,92

1-Phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzylidenaminopyrazol,

$C_{10}H_9N_2.N{:}CH.C_6H_4(OCH_3) = C_{18}H_{17}N_3O$.

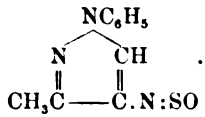
Anisaldehyd kondensiert sich ebenso leicht wie die übrigen Aldehyde mit dem 4-Aminopyrazol. Die Verbindung bildet weiße, glänzende, breite Blätter und schmilzt bei 101°. Sie löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und in heißem Petroläther.

0,1212 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,43	14,54

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-4-thionylaminopyrazol, $C_{10}H_9N_3SO$.



Von Michaelis[1]) und dessen Schülern ist gezeigt worden, daß alle primären Amine sich ganz ähnlich wie mit Aldehyden auch mit Thionylchlorid kondensieren, indem die beiden Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe des primären Amins durch den Rest SO ersetzt werden:

$$C_{10}H_9N_2.NH_2 + SOCl_2 = C_{10}H_9N_2NSO + 2HCl.$$

Zur Darstellung wurde das 4-Aminopyrazol in Benzol gelöst, die berechnete Menge Thionylchlorid hinzugefügt und dann so lange erhitzt, bis das zuerst ausgeschiedene salzsaure Salz wieder völlig gelöst war und keine Salzsäureentwicklung mehr eintrat. Es wurde dann das Benzol aus dem Wasserbade abdestilliert, wobei ein braunes Öl hinterblieb, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Man muß die erhaltenen Krystalle sogleich von der Mutterlauge trennen, da sie sich sonst leicht zersetzen.

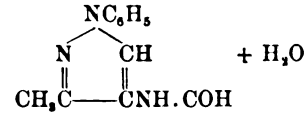
0,2148 g gaben 0,2328 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	14,61	14,88

Das 4-Thionylaminopyrazol bildet kleine gelbe Blättchen und schmilzt bei 55—56°. Es ist ein leicht veränderlicher Körper.

Säure- und Harnstoffderivate des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols.

1-Phenyl-3-methyl-4-formylaminopyrazol, $C_{11}H_{11}N_3O + H_2O$.



[1]) Diese Annalen **274**, 173 (1893).

Digitized by Google

2 g 4-Aminopyrazol wurden mit 4 g reiner, wasserfreier Ameisensäure 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, die gelbe Flüssigkeit mit Alkohol versetzt und Wasser bis zur milchigen Trübung hinzugefügt. Die Formylverbindung scheidet sich dann in feinen Nadeln aus und enthält 1 Mol. H_2O, das beim Erhitzen auf 105° abgegeben wird. Die wasserfreie Verbindung wurde aus einem Gemisch von wasserfreiem Benzol und Petroläther umkrystallisiert.

0,1271 g der wasserhaltigen Substanz gaben 21,1 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

0,1736 g verloren bei 105° 0,0140 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{11}ON_3 + H_2O$	Gef.
N	19,17	19,37
H_2O	8,21	8,06

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-formylaminopyrazol bildet wasserhaltig sehr feine, lange Nadeln, die bei 71° anfangen zu sintern und bei 81° klar geschmolzen sind, wasserfrei kleine weiße Kryställchen vom Schmelzp. 112 bis 113°. Es ist löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol und auch in verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung.

1-Phenyl-3-methyl-4-acetylaminopyrazol,

$C_{10}H_9N_2.NHCOCH_3 + H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 4-Aminopyrazol mit Essigsäureanhydrid im Überschuß 5 Minuten über der Bunsenflamme erhitzt und die gelbbraune Flüssigkeit in Wasser gegossen. Das so abgeschiedene bräunlich gefärbte Öl erstarrt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer weißen krystallinischen Masse, die nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die Acetylverbindung enthält dann 1 Mol. H_2O, das sie beim Erhitzen auf 105° verliert.

0,2683 g der wasserhaltigen Verbindung gaben 41,2 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

0,3400 g verloren bei 105° 0,0287 H_2O.

Digitized by Google

Ber. für $C_{12}H_{13}ON_3 + H_2O$		Gef.
N	18,08	17,98
H_2O	7,79	7,56

0,1387 g der wasserfreien Verbindung gaben 23 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	19,54	19,41

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-acetylaminopyrazol bildet wasserhaltig weiße Nadeln vom Schmelzp. 94—95°, wasserfrei (aus trocknem Benzol umkrystallisiert) kurze, farblose Prismen, die bei 120° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Benzol und Ligroin, beim Erwärmen auch in Salzsäure. Die wasserfreie Verbindung nimmt aus dem Lösungsmittel sehr leicht wieder Wasser auf.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylaminopyrazol,

$C_{10}H_9N_2.NHCOC_6H_5 = C_{17}H_{15}ON_3$.

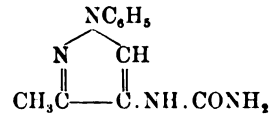
4-Aminopyrazol wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid übergossen, wobei schon fühlbare Erwärmung eintrat, und dann das Ganze noch kurze Zeit über der Bunsenflamme erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge so lange geschüttelt, bis die anfangs ölige Masse erstarrt war und diese dann aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert.

0,1371 g gaben 18 ccm Stickgas bei 23° und 752 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,16	14,98

Das 4-Benzoylaminopyrazol bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 181° und ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich.

Harnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols, $C_{11}H_{12}N_4O$.



0,5 g salzsaures 4-Aminopyrazol wurden in 3 ccm heißem Wasser gelöst und mit einer heißen Lösung von

Digitized by Google

0,225 g cyansaurem Kalium versetzt. Es entstand sofort ohne Aufbrausen eine starke milchige Trübung, aus der sich der Harnstoff nach kurzer Zeit in ganz weißen Nadeln abschied, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden.

0,1425 g gaben 31,7 ccm Stickgas bei 15° u. 753 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	25,92	26,12

Der Harnstoff bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 198° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht in Benzol und Ligroin.

Phenylharnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols, $C_{10}H_9N_3.NHCONHC_6H_5$.

Bringt man 4-Aminopyrazol mit Phenylisocyanat im geringen Überschuß zusammen, so schmilzt das Ganze unter fühlbarer Erwärmung zusammen und erstarrt dann zu einer weißen Masse, die mit absolutem Alkohol noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt wurde. Beim Eindampfen derselben auf dem Wasserbade hinterblieb ein gelbes Öl, das beim Reiben mit dem Glasstab zu einer krystallinischen Masse erstarrte, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1008 g gaben 16,7 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	19,10	19,20

Der Phenylharnstoff bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 193° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Chloroform, sowie auch in konz. Salzsäure, namentlich beim Erwärmen. Aus dieser Lösung scheidet Wasser den Harnstoff unverändert wieder aus.

Phenylsulfoharnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols, $C_{10}H_9N_3.NHCS.NHC_6H_5$.

Der Phenylsulfoharnstoff wird ganz analog der vorhergehenden Verbindung unter Anwendung von Phenylsenföl

Digitized by Google

dargestellt. Bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung schied sich ein hellgelbes Öl aus, von dem das anhängende überschüssige Phenylsenföl durch Destillation mit Wasserdampf entfernt wurde. Das zurückbleibende grünweiße Pulver wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

0,2325 g gaben 0,1760 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	10,39	10,39

Der Sulfoharnstoff bildet kleine weiße Krystalle und schmilzt bei 173°. Er ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und verhält sich gegen Salzsäure wie die vorhergehende Verbindung.

Symmetrischer Sulfoharnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols, $C_{10}H_9N_2.NH.CS.NH.N_2H_9C_{10}$.

Da Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen mit dem 4-Aminopyrazol am Rückflußkühler nicht auf dasselbe einwirkte, wurden die beiden Substanzen im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in dem Rohr, bei dessen Öffnen deutlich Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar war, weiße Nadeln abgeschieden, die abfiltriert und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurden. Beim Verdunsten des Filtrats hinterblieb ein gelbes Öl, das gleich erstarrte und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert denselben Körper wie oben ergab.

0,2454 g gaben 0,1429 $BaSO_4$.

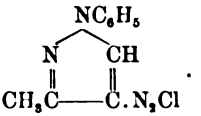
	Ber.	Gef.
S	8,24	8,00

Der symmetrische Sulfoharnstoff bildet weiße Nadeln oder ein weißes krystallinisches Pulver, schmilzt bei 189° und verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie der Phenylsulfoharnstoff.

Digitized by Google

Diazo- und Azoverbindungen des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols.

1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-diazoniumchlorid,



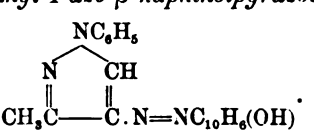
Das 4-Aminopyrazol läßt sich in salzsaurer Lösung in normaler Weise ohne Eiskühlung diazotieren. Die goldgelbe, anfangs ganz klare Lösung trübt sich etwas beim Stehen, aber ohne sich wesentlich zu verändern. Auch beim Erhitzen der Lösung zum Sieden entwickelt sich kein Stickgas. Auf Zusatz von Natronlauge bildet sich kein Niederschlag. Die frisch dargestellte wie die gekochte Lösung kuppelt mit einer alkalischen β-Naphthollösung sofort unter Abscheidung eines roten, unten beschriebenen Farbstoffs. Beim Verdunsten der Lösung des Diazoniumchlorides im Schwefelsäureexsiccator hinterblieb ein gelblicher, krystallinischer Körper, aus dem sich das Diazoniumchlorid durch Ausziehen mit absolutem Alkohol leicht isolieren und von dem gebildeten Chlornatrium trennen ließ. Es krystallisierte beim Verdunsten in weißen Blättchen, die sich an der Luft leicht rot färbten, und sehr hygroskopisch waren.

0,2025 g gaben 0,1335 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	16,09	16,27

Das Diazoniumchlorid schmilzt unter Aufschäumen bei 101°, verpufft jedoch nicht, weder bei stärkerem Erhitzen noch beim Schlag mit dem Hammer. Es löst sich noch in Wasser ohne Veränderung und die Lösung kuppelt noch.

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-β-naphtholpyrazol, $C_{20}H_{16}ON_4$.



Digitized by Google

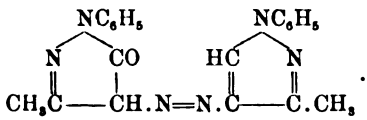
0,5 g 4-Aminopyrazol wurden in 0,8 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gelöst, die Lösung mit 5 g Wasser verdünnt und mit einer Natriumnitritlösung ohne Eiskühlung bis zur bleibenden Blaufärbung von Jodkaliumstärkekleister versetzt. Die Flüssigkeit wurde dann in eine Lösung von 0,425 g β-Naphthol in verdünnter Natronlauge eingegossen. Es entstand sofort ein roter Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,2021 g gaben 0,5433 CO_2 und 0,0903 H_2O.
0,0988 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	73,17	73,33
H	4,87	5,00
N	17,07	17,24

Die Verbindung bildet kleine rote Nadeln, schmilzt bei 189° und ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Ligroin und konz. Salzsäure.

1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol-5-pyrazolon,



Eine durch Natriumnitrit diazotierte Lösung von 1 g des 4-Aminopyrazols in 1,6 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 10 g Wasser wurde in eine Auflösung von 1 g Phenylmethyl-5-pyrazolon in Eisessig eingegossen. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich nach längerem Stehen rot und es schieden sich rote Krystalle aus. Schneller erfolgte die Reaktion beim Erwärmen. Man versetzt zweckmäßig die gemischten Lösungen mit Wasser bis zur Trübung und erwärmt bis zum Sieden. Es scheidet sich dann in reichlicher Menge eine ziegelrote flockige Masse aus, die aus heißem Eisessig umkrystallisiert wird.

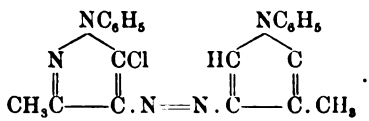
Digitized by Google

0,1037 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	23,46	23,56

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol-5-pyrazolon bildet kleine rote Nadeln, schmilzt bei 220° unter Aufschäumen und löst sich in Chloroform, heißem Eisessig, sowie in Natronlauge und in konz. Salzsäure, sehr schwer in Alkohol und in Äther.

1-Phenyl-3-methyl-5-monochlor-4-azopyrazol,



Erhitzt man das 4-Azo-5-pyrazolon 4 Stunden mit der $1^1/_2$fachen Menge Phosphoroxychlorid im Ölbad am Steigrohr auf 150°, so wird der Pyrazolonrest in einen solchen des 5-Chlorpyrazols übergeführt. Zur Isolierung der entstandenen Verbindung wurde das Reaktionsprodukt unter Umrühren in Eiswasser gegossen, wobei sich ein gelbes Pulver abschied, das aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

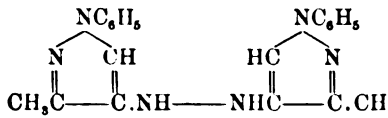
0,2100 g gaben 0,0790 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	9,42	9,30

Die Verbindung bildet gelbe Blättchen, schmilzt bei 157° und löst sich in Äther, Chloroform und Benzol, sowie in konz. Salzsäure, schwer in Alkohol und in Eisessig, nicht in Natronlauge. Aus der salzsauren Lösung wird die Verbindung durch Wasser wieder abgeschieden. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor wird sie zu dem 4-Aminopyrazol vom Schmelzp. 88° reduziert. Durch Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium wird das 5-Monochlor-4-azopyrazol in alkoholisch-alkalischer Lösung nicht verändert.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-4-hydrazopyrazol, $C_{20}H_{20}N_6$,



Je 0,5 g des beschriebenen Monochlor-4-azopyrazols wurden in 50 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst und die Lösung mit 15 g Zinkstaub und 10 ccm 10 prozentiger Natronlauge etwa $^1/_4$ Stunde im Sieden erhalten, wobei sie ihre hellbraune Farbe nicht änderte. Nach dem Abfiltrieren wurde der Zinkstaub nochmals mit heißem Alkohol ausgezogen und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten verdunstet. Es hinterblieb ein gelbbraunes Pulver, das mit Wasser ausgewaschen wurde, um die alkalischen Zinkverbindungen zu entfernen. Der dann gelblich weiße Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Auch durch Reduktion des in der folgenden Abhandlung beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-5,5'-dichlorazopyrazols durch Zinkstaub und Natronlauge wird das Phenylmethylhydrazopyrazol erhalten.

0,1053 g gaben 0,2681 CO_2 und 0,0536 H_2O.
0,1211 g „ 25,5 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

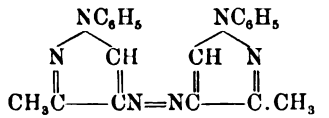
	Ber.	Gef.
C	69,76	69,44
H	5,81	5,69
N	24,41	24,57

Das Phenylmethylhydrazopyrazol krystallisiert aus absolutem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln, aus verdünntem Alkohol in etwas breiteren Nadeln, die wie Blättchen aussehen, am schönsten jedoch aus Chloroform auf Zusatz von Petroläther in fast weißen Blättchen, und schmilzt bei 209°. Es ist in kaltem Alkohol und Benzol langsam, schnell beim Erwärmen löslich, leicht löslich in Chloroform, Eisessig und verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Erhitzt man die Lösung in konz. Salzsäure, so lagert sich die Verbindung nicht um. Beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbad

Digitized by Google

entweicht alle Salzsäure, so daß unverändertes Hydrazopyrazol zurückbleibt. Auch durch einstündiges Erhitzen desselben im Einschmelzrohr auf 150° war keine wesentliche Veränderung eingetreten.

1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol, $C_{20}H_{18}N_6$,



Diese Verbindung wurde zuerst von Michaelis und Bressel[1]) durch Erhitzen einer Lösung des Phenylmethyl-4-amino-5-chlorpyrazols in einer Mischung von Alkohol und Äther erhalten und entsteht auch durch Oxydation des Phenylmethylhydrazobenzols.

Zur Darstellung wird das genannte 4-Amino-5-chlorpyrazol, in gleichen Teilen Alkohol und Äther gelöst, im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich dann in dem Rohre schöne goldgelbe Nadeln des Azopyrazols abgeschieden, die nach dem Waschen mit Alkohol und dann mit Wasser meist völlig rein sind und eventuell aus heißem Eisessig umkrystallisiert werden.

0,1216 g gaben 0,3134 CO_2 und 0,0626 H_2O.[2])
0,1420 g „ 31,2 ccm Stickgas bei 21° und 750 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	70,29	70,18
H	5,72	5,26
N	24,67	24,56

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol bildet, wie schon angegeben, feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei 259 bis 260°. Es siedet fast ganz unzersetzt, nahe der Verdampfungstemperatur des Schwefels, wobei sich die gelben Dämpfe zu einem seidenglänzenden Filz konden-

[1]) Diese und die folgenden Verbindungen gehören ihrer Entstehung nach zu der folgenden Abhandlung, ihrer Zusammensetzung nach aber gehören sie hierher.

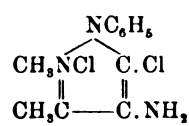
[2]) Diese Analyse ist von Hrn. Bressel ausgeführt.

Digitized by Google

sieren, der namentlich bei elektrischem Licht eine schwache, gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Das Azopyrazol ist in Säuren, auch konzentrierten, unlöslich, ebenso in Alkohol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Benzol, in Äther und in Eisessig, etwas löslicher in Chloroform und am leichtesten in heißem Xylol und Nitrobenzol. Die ätherische Lösung zeigt schöne gelbgrüne Fluorescenz.

Die Bildung des Azopyrazols aus dem 4-Amino-5-chlorpyrazol ist bereits in der Einleitung besprochen. Die Ausbeute betrug niemals über 10 Proz. des Ausgangsmaterials, da ein großer Teil desselben durch die gebildete Salzsäure unter Abscheidung von Chlorammonium zerstört wird. Auch der Zusatz von stärkeren aromatischen Basen zur Bindung der abgespaltenen Salzsäure verbessert die Ausbeute nicht.

Neuerdings haben wir als ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazols das von Michaelis und Stan[1]) dargestellte 4-Amino-antipyrinchlorid erkannt, das in der folgenden Abhandlung näher charakterisiert wird. Diese Verbindung von der Zusammensetzung



ist nichts anderes als das 2-Chlormethylat des Phenylmethyl-4-amino-5-chlorpyrazols und verhält sich beim Erhitzen mit Alkohol und Äther unter Abspaltung von Chlormethyl wie dieses. Je 2 g dieser Verbindung wurden mit 20 ccm Alkohol und 20 ccm Äther 12 Stunden auf 150° im Einschmelzrohr erhitzt und lieferten so 0,4 g, also 20 Proz. des Phenylmethylazopyrazols, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3612 (1913).

Digitized by Google

Da das 4-Aminoantipyrinchlorid sich mit guter Ausbeute aus dem käuflich zu erhaltenden 4-Aminoantipyrin darstellen läßt, so kann man nach dieser Methode am besten größere Mengen des 4-Azopyrazols gewinnen.

Aus dem Phenylmethylhydrazobenzol erhält man die Azoverbindung am besten durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung. Diese färbt sich beim Erwärmen mit dem Peroxyd dunkel und auf Zusatz von Wasser wird ein gelbbraunes Pulver ausgeschieden, das man mit Alkohol auskocht. Der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt des Azopyrazols und gab, im Röhrchen erhitzt, das charakteristische Sublimat desselben.

Das Phenylmethyl-4-azopyrazol wird durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor zu dem Phenylmethyl-4-aminopyrazol reduziert, jedoch nur bei Gegenwart von Eisessig, der zur Lösung dient. Ohne diesen Zusatz wird es nicht verändert. Zur Ausführung der Reduktion wurden 0,1 g des Azopyrazols mit 12 ccm Eisessig, 1 g rotem Phosphor und 8 g konz. Jodwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1,7) 5 Stunden im Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der filtrierte Röhreninhalt, der stark nach Phosphorwasserstoff roch, mit Natronlauge versetzt, wodurch sich die Flüssigkeit unter Trübung gelb färbte, und dann mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei schied sich noch etwas der unveränderten Azoverbindung als gelbes Pulver aus. Die abgehobene und filtrierte ätherische Schicht, die noch gelb gefärbt war, wurde dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die saure, vom Äther getrennte Flüssigkeit mit Natronlauge im Überschuß versetzt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde jede Spur unveränderter Azoverbindung entfernt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine kleine Menge eines Öles, das beim Reiben sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde in wenig Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther im Überschuß versetzt. Es schieden sich sofort weiße, sich zusammen-

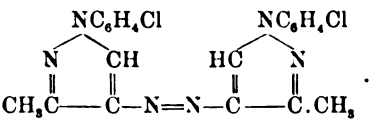
Digitized by Google

ballende Nadeln aus, wie es für das 4-Aminopyrazol charakteristisch ist, die in der Tat sich ihrem Schmelzpunkt und ihrem sonstigen Verhalten nach als das reine 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol ergaben.

Wir haben diese Reduktion genau wie angegeben wiederholt ausgeführt. Zweimal wurden so deutliche Mengen des Phenylmethyl-4-aminopyrazols erhalten, einigemal jedoch nur ganz geringe Mengen, so daß die Verbindung nicht mehr mit voller Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Die Reduktion erfolgt also jedenfalls sehr schwierig.

Wir beabsichtigen, das Phenylmethyl-4-azopyrazol noch genauer zu untersuchen und behalten uns das weitere Studium desselben vor.

1-Chlorphenyl-3-methyl-4-azopyrazol,



Zur Darstellung dieses Körpers wird das Azopyrazol in der gerade ausreichenden Menge heißen Eisessigs gelöst und durch diese Flüssigkeit ein lebhafter Chlorstrom geleitet. In wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des reinen Körpers und nach $^1/_4$ Stunde ist die Reaktion beendet. Das Chlorphenylazopyrazol wird nach dem Erkalten abfiltriert und bleibt, mit heißem Wasser gewaschen, sogleich rein als gelber Filz feiner Nadeln zurück. Der Körper ist sehr beständig, so daß er zur Bestimmung des Chlors nach Carius mit Silbernitrat und Salpetersäure auf 300° erhitzt werden mußte. Er gab auch so noch etwas zu wenig Chlor.

0,1688 g gaben 0,1123 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	17,0	16,3

Die Verbindung schmilzt bei 325°, sublimiert bei höherer Temperatur unverändert und ist noch weniger

Digitized by Google

löslich als das Azopyrazol. Sie ist isomer mit dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-5,5'-dichlorpyrazol, das bei 226° schmilzt.

Das entsprechende *Bromphenylmethylazopyrazol,*

$$C_{10}H_8BrN_2.N = N.N_2BrH_8C_{10},$$

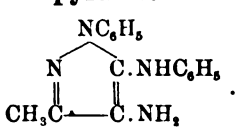
wird in ähnlicher Weise durch Zusatz von Brom im Überschuß zu der heißen Eisessiglösung des Azopyrazols erhalten und nach dem Erkalten durch Filtrieren und Auswaschen mit Eisessig und heißem Wasser isoliert.

0,1673 g gaben 0,1260 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	32,0	32,25

Das Bromphenylmethylazopyrazol bildet wie die Chlorverbindung einen gelben Filz sehr feiner Nadeln, schmilzt bei 352° und ist ein sehr beständiger, schwer löslicher Körper.

2. Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol.



Diese von Michaelis und Reese, wie schon in der Einleitung angeführt, durch Reduktion von 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-anilinopyrazol erhaltene Verbindung bildet sich bei der Reduktion des 1-Phenylmethylazobenzolpyrazols durch Umlagerung der zuerst entstehenden Hydrazoverbindung. Man führt die Reduktion entweder vermittelst Zinnchlorür in alkoholischer Lösung oder durch Natriumhydrosulfit aus.

Um das Phenylmethyl-4-azobenzolpyrazol in so erheblicher Menge zu gewinnen, wie es zur Darstellung des 4-Amino-5-anilinopyrazols nötig ist, schlägt man am besten folgendes Verfahren ein.

Zunächst wird als Ausgangsmaterial das von Knorr[1]

[1]) Diese Annalen **238**, 183 (1887).

Digitized by Google

zuerst beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolon dargestellt. Zu diesem Zweck werden je 100 g Phenylmethylpyrazolon in 400 g Eisessig gelöst und in diese mit Eis gekühlte Lösung langsam und unter Umrühren eine gekühlte Lösung von Benzoldiazoniumchlorid hinzugefügt, erhalten aus 54 g Anilin, 200 g Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und 43 g Natriumnitrit, in 220 g Wasser gelöst, mit der Vorsicht, daß die Temperatur 8° nicht übersteigt. Nach einstündigem Stehen setzt man langsam konzentrierte Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert, saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Eisessig um. Man erhält so dunkelrote Nadeln, die bei 155° schmelzen. 100 g dieses 4-Azobenzolpyrazolons werden mit 200 g Phosphoroxychlorid im Ölbad am Rückflußkühler 6 Stunden auf 140° erhitzt und das Ganze nach dem Abkühlen unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Das sich als gelbes Öl ausscheidende 5-Chlorpyrazol erstarrt nach kurzer Zeit und wird aus Alkohol umkrystallisiert (Schmelzp. 109°). Dasselbe wird nun genau nach dem von Michaelis und Leonhardt[1]) angegebenen Verfahren mit Zinkstaub und Natronlauge zu dem bei 126° schmelzenden 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazol reduziert.

Zur Darstellung des 4-Amino-5-anilinopyrazols durch Reduktion dieses Azobenzolpyrazols mit Zinnchlorür und Salzsäure werden nach der von uns etwas modifizierten Vorschrift von Abraham 10 g des Azobenzolpyrazols in 100 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung unter mäßiger Kühlung und unter Umrühren mit einer solchen von 40 g Zinnchlorür in 40 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 versetzt. Man erhitzt dann das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflußkühler etwa 1 Stunde lang und läßt bis zum Abkühlen (etwa 2 Stunden) stehen. Hierauf verdünnt man mit der zehnfachen Menge Wasser

[1]) Diese Annalen 338, 192 (1904).

Digitized by Google

und setzt unter Kühlung 40prozentige Natronlauge im starken Überschuß hinzu, so daß sich das zuerst sich ausscheidende Zinnhydroxydul wieder auflöst. Man entfernt dann das abgeschiedene Anilin durch Destillation mit Wasserdampf und läßt nun das Ganze sich abkühlen. Hierbei scheidet sich schon ein Teil des gebildeten 4-Amino-5-anilinopyrazols in feinen Nadeln (neben etwas Zinnoxyden) aus. Man kann diesen für sich abfiltrieren und durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Ligroin reinigen. Das Filtrat (oder auch das Ganze unfiltriert) wird mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet, filtriert und die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert. Das aus der konzentrierten Lösung auf Zusatz von Ligroin ausgeschiedene 4-Amino-5-anilinopyrazol, dessen Menge etwa 6 g beträgt, wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Man erhält jedoch so die Base immer von noch zu niedrigem Schmelzpunkt und muß sie noch über das salzsaure Salz reinigen. Zu diesem Zweck wird die Verbindung in der eben erforderlichen Menge heißer 15prozentiger Salzsäure gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in Blättchen aus, das nach dem Trocknen auf Ton in wäßriger Lösung unter guter Kühlung mit Natronlauge zersetzt wird. Das abgeschiedene 4-Amino-5-anilinopyrazol wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Etwas schneller rein erhält man das 4-Amino-5-anilinopyrazol durch Reduktion des 4-Azobenzolpyrazols in alkoholischer Lösung vermittelst hydroschwefligsauren Natriums, wobei durch die freiwerdende schweflige Säure die Reaktion in saurer Lösung verläuft.

5 g des 4-Azobenzolpyrazols wurden in 75 g absolutem Alkohol gelöst und, mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumhydrosulfitlösung versetzt, $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die dann hellgelb gewordene Lösung wurde mit Wasser verdünnt und zum Abstumpfen der frei gewordenen schwefligen Säure mit

Digitized by Google

Natronlauge übersättigt. Man schüttelt dann das 4-Amino-5-anilinopyrazol mit Benzol aus, trocknet die rot gefärbte Lösung mit Kaliumcarbonat und versetzt nach dem Abdestillieren des größten Teils des Benzols den Rest der Lösung mit Petroläther oder Ligroin bis zur milchigen Trübung. Die so erhaltenen Krystalle werden zuletzt noch aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Destilliert man die reduzierte, mit Natronlauge versetzte Lösung mit Wasserdampf, so gehen reichliche Mengen von Anilin über, das durch Ausschütteln mit Äther isoliert, an seinem Verhalten gegen Schwefelsäure und gegen Chlorkalklösung erkannt wurde.

Die Analyse der so erhaltenen Verbindung führte anfangs zu der Formel $C_{10}H_{11}N_3$. Erst nach mehrfachem Umkrystallisieren der Verbindung aus Alkohol und Verbrennen unter Zusatz von viel feinpulvrigem Kupferoxyd wurden richtige Zahlen erhalten, die zu der Formel $C_{16}H_{16}N_4$ führten.

I. 0,1655 g gaben 0,4431 CO_2 und 0,0857 H_2O.
0,1245 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 15° u. 752 mm Druck.
II. 0,1176 g „ 0,3126 CO_2 und 0,0620 H_2O.
0,1675 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 14° u. 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	72,73	73,02	72,50
H	6,06	5,79	5,90
N	21,21	21,20	21,22

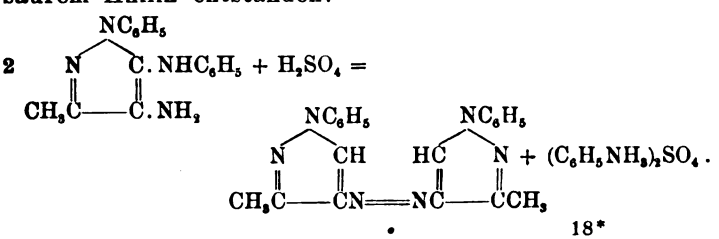
Das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol hat die früher schon angegebenen Eigenschaften, von denen einige bei der größeren Menge Material, über das wir verfügten, etwas genauer festgestellt werden konnten.

Es bildet weiße, zuweilen ziemlich breite Nadeln, schmilzt bei 142° und färbt sich bei stärkerem Erhitzen braun. Unter Atmosphärendruck siedet es über 360° unter weitgehender Zersetzung, so daß das Destillat nur sehr allmählich teilweise erstarrt und beim Behandeln mit Benzol und Petroläther nur wenig reine Verbindung zurückerhalten wird. An der Luft färbt es sich schnell

Digitized by Google

rot. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Petroläther, Ligroin und in Wasser. In verdünnten Säuren löst es sich unter Bildung der betreffenden Salze, von denen das salzsaure und schwefelsaure Salz schwer löslich sind. Fehlings Lösung wird nicht reduziert, dagegen ammoniakalische Silberlösung allmählich beim Kochen unter Bildung eines Silberspiegels, und Platinchlorwasserstoffsäure unter Bildung von metallischem Platin. Mit Quecksilberchloridlösung gibt die salzsaure Lösung allmählich einen weißen Niederschlag. Versetzt man die alkoholische Lösung mit wäßrigem Chlorkalk, so entsteht ein ziegelroter Niederschlag, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert rote Nadeln vom Schmelzp. 116° liefert, doch konnten diese Krystalle nicht immer erhalten werden. Mit Bromwasser gibt die salzsaure Lösung einen blaugrünen, fast schwarzen Niederschlag.

Erhitzt man das 4-Amino-5-anilinopyrazol mit rotem Phosphor und 20prozentiger Jodwasserstoffsäure 3 Stunden im Einschmelzrohr auf 150°, so wird es nicht verändert. Beim Erkalten war das schwer lösliche jodwasserstoffsaure Salz ausgeschieden, aus dem die Base unverändert wieder abgeschieden werden konnte. Wäscht man das aus der heißen alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Sulfat mit Äther, so erhält man eine gelbgrüne fluorescierende Waschflüssigkeit, die beim Verdunsten kleine gelbe Nadeln von den Eigenschaften des unten beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazols hinterläßt. Dieses ist offenbar, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, unter Abspaltung von schwefelsaurem Anilin entstanden:



Digitized by Google

Salzsaures Salz, $C_{16}H_{16}N_4$, HCl. Dieses für das 4-Amino-5-anilinopyrazol sehr charakteristische Salz scheidet sich beim Erkalten einer heißen Lösung der Base in 15-prozentiger Salzsäure sofort aus und kann aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde das aus der Säure abgeschiedene Salz neben Natronkalk getrocknet.

I. 0,1919 g gaben 0,0899 AgCl
II. 0,2308 g „ 0,1075 AgCl } nach Carius.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Cl	11,80	11,59	11,52

Das Salz schmilzt bei 240° unter Dunkelfärbung und Zersetzung und ist in Wasser mäßig leicht, in Alkohol leicht, in verdünnter Salzsäure sehr schwer, in Äther nicht löslich.

Jodwasserstoffsaures Salz, $C_{16}H_{16}N_4$, HJ. Versetzt man eine wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer konz. Jodkaliumlösung, so scheidet sich dieses Salz nach kurzer Zeit in reichlicher Menge ab. Da es aber so dargestellt leicht etwas salzsaures Salz enthält, wurde es zur Analyse durch Zusatz von konz. farbloser Jodwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base dargestellt. Ein Teil des Salzes scheidet sich nach einiger Zeit in feinen Nadeln aus, der Rest wird durch Äther abgeschieden. Das Salz gibt leicht etwas zu wenig Jod bei der Analyse.

0,2265 g gaben 0,1340 AgJ (nach Carius).

	Ber.	Gef.
J	32,37	31,98

Das Salz schmilzt bei hoher Temperatur unscharf unter Zersetzung und ist in kaltem Wasser kaum, in heißem Wasser und in Alkohol leichter löslich.

Schwefelsaures Salz, $(C_{16}H_{16}N_4)_2H_2SO_4$. Man erhält das Salz am besten durch Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure und Waschen des nach einiger Zeit ausgeschiedenen Salzes mit Äther.

Digitized by Google

0,1963 g gaben 0,0744 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	5,11	5,20

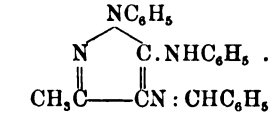
Das Salz bildet feine weiße Nadeln, schmilzt bei 220° unter Zersetzung und ist in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich.

Kondensationsprodukte mit Aldehyden.

Dieselben werden ganz analog denjenigen des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols dargestellt und zerfallen wie diese beim Erwärmen mit Salzsäure in ihre Komponenten.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzylidenamino-5-anilinopyrazol,

$C_{23}H_{20}N_4$,



Die Verbindung wird am besten aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und bildet derbe, schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 148° schmelzen.

0,1247 g gaben 0,3575 CO_2 und 0,0632 H_2O.
0,2127 g „ 30 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	78,41	78,28
H	5,68	5,67
N	15,91	16,31

Die Benzylidenverbindung ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-3-methyl-4-o-oxybenzyliden-5-anilinopyrazol,

$C_{23}H_{20}ON_4$,

$C_{16}H_{14}N_3.N:CH.C_6H_4.OH$.

Diese unter Anwendung von Salicylaldehyd erhaltene Verbindung bildet derbe gelbe Prismen und schmilzt bei 147°.

Digitized by Google

I. 0,1928 g gaben 25 ccm Stickgas bei 17° und 765 mm Druck.
II. 0,1502 g „ 18,9 ccm „ bei 13° und 755 mm „

	Ber.	Gef. I	Gef. II
N	15,22	15,36	14,92

Sie löst sich in heißem Alkohol, in Äther und Chloroform.

1-Phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzyliden-5-anilinopyrazol, $C_{16}H_{14}N_3.N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Unter Anwendung von Anisaldehyd dargestellt, bildet die Verbindung schwach gelbe Blättchen und schmilzt bei 194°. Sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in siedendem Alkohol und in Äther.

0,1434 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 10° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,58	14,57

Acetessigesterverbindung des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazols, $C_{22}H_{24}N_4O_2$,

$$C_{16}H_{14}N_3.N:C\begin{matrix}CH_3\\ CH_2.CO.OC_2H_5\end{matrix}.$$

Während sich das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol nicht mit Ketonen kondensiert, geht es leicht mit dem Acetessigester obige Verbindung ein. Zur Darstellung derselben werden berechnete Mengen der Komponenten bis zur Lösung der Base zusammen erwärmt, dann Alkohol hinzugefügt und die Lösung 1 Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Abkühlen auskrystallisierte Kondensationsprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1513 g gaben 19 ccm Stickgas bei 12° und 767 mm Druck.

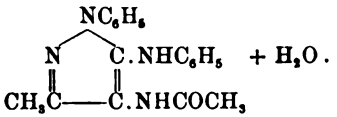
	Ber.	Gef.
N	14,89	14,99

Die Verbindung bildet zarte weiße Nadeln und schmilzt bei 127°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther und zerfällt mit verdünnter Säure in ihre Komponenten.

Digitized by Google

Säure- und Harnstoffderivate.

1-Phenyl-3-methyl-4-acetylamino-5-anilinopyrazol,



Diese schon früher beschriebene Verbindung wurde nochmals dargestellt, um die Identität des früher und jetzt dargestellten Körpers zu zeigen. Die Verbindung bildete kleine weiße Prismen, schmolz wasserhaltig bei 134°, wasserfrei bei 162°. Im letzteren Zustande wird sie am besten aus trocknem Benzol umkrystallisiert. Sie nimmt das Krystallwasser sehr leicht wieder auf und löst sich auch in verdünnter Salzsäure, außerdem in Alkohol und in Essigsäure, schwer in Äther.

0,2019 g verloren bei 105° 0,0108 H_2O.

0,1499 g gaben 23 ccm Stickgas bei 14° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
H_2O	5,56	5,34
N	18,30	18,21

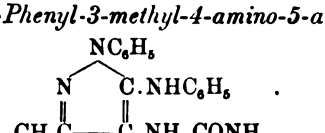
1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylamino-5-anilinopyrazol.

Diese Verbindung wurde analog der des 4-Aminopyrazols leicht erhalten. Sie bildet weiße schmale Blättchen, schmilzt bei 187° und ist löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol, Äther, Ligroin, auch noch unverändert löslich in verdünnter Salzsäure. Wasser scheidet die Verbindung aus dieser Lösung nicht wieder aus, wohl aber Natronlauge.

I. 0,1302 g gaben 17 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.
II. 0,0980 g „ 13 ccm „ bei 18° und 755 mm „

	Ber.	Gef. I	Gef. II
N	15,22	15,26	15,46

Harnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazols.



Digitized by Google

1 g des salzsauren 4-Amino-5-anilinopyrazols wurde in heißem Wasser gelöst und die warme Lösung mit einem Überschuß von cyansaurem Kalium (0,5 g), in heißem Wasser gelöst, versetzt. Es fiel sofort ein öliger Niederschlag aus, der beim Erkalten eine harte spröde Masse bildete, später noch weitere Mengen des Harnstoffs in Flocken. Die ganze Menge wurde aus heißem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert.

0,1006 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	22,80	22,65

Der Harnstoff krystallisiert in weißen Nadeln, schmilzt bei 201° und ist löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, auch beim Erwärmen löslich in Salzsäure.

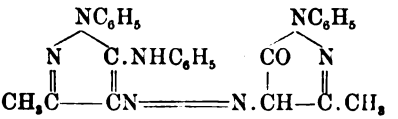
Diazo-, Azimido- und Azoverbindungen des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazols.

Setzt man zu einer Suspension des salzsauren Salzes der genannten Base in der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure Natriumnitrit, so entsteht eine goldgelbe Lösung. Diese ist sehr beständig, entwickelt beim Erhitzen keinen Stickstoff und verändert nicht ihre Eigenschaften. Versetzt man sie mit Natronlauge, so entsteht ein weißer Niederschlag des unten beschriebenen Azimids, das auch beim Eingießen der Lösung in eine alkalische Lösung von β-Naphthol entsteht. Das so erhaltene Azimid ist leicht rötlich, oder auch, namentlich wenn die angewandte Base nicht ganz rein war, stark rot gefärbt, wird aber immer rein weiß vom Schmelzp. 154° beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol erhalten.

Setzt man zu einer Eisessiglösung von β-Naphthol die durch Diazotieren erhaltene Flüssigkeit, so färbt sich die Lösung tiefrot und scheidet auf Zusatz von Wasser einen roten Körper aus, der wahrscheinlich ein Azofarbstoff ist, aber harzartig blieb und nicht rein erhalten werden konnte. Eine Lösung von Phenylmethylpyrazo-

Digitized by Google

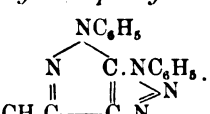
lon in Eisessig gibt mit der Diazolösung allmählich eine krystallinische Ausscheidung eines Kuppelungsproduktes, das analog dem Verhalten des Phenylmethyl-4-diazoniumchlorides gegen das genannte Pyrazolon die Zusammensetzung



haben wird. Es bildet ein gelbrotes krystallinisches Pulver, schmilzt bei 240° und löst sich in Benzol und heißem Eisessig, sowie, obiger Konstitution entsprechend, auch in Natronlauge. Es bildet sich immer nur in geringer Menge.

Läßt man die Diazolösung über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator verdunsten, so erhält man einen harzigen, gelben Rückstand, der sich in Wasser wieder klar löst und auf Zusatz von Natronlauge die Azimidoverbindung ausscheidet. Ein ähnliches Produkt erhält man aber auch beim Verdunsten einer Lösung dieses Azimids in Salzsäure. Auch hier löst sich der Rückstand klar in Wasser und scheidet erst auf Zusatz von Natronlauge das Azimid aus. Danach kann man annehmen, daß die beim Diazotieren des 4-Amino-5-anilinopyrazols erhaltene Lösung hauptsächlich eine solche des Azimids in Salzsäure ist und daneben etwas des Diazoniumchlorides enthält.

1-Phenyl-3-methyl-4.5-phenylazimidopyrazol,



Auch diese schon früher beschriebene Verbindung wurde zum Vergleich nochmals dargestellt. Wir erhielten sie etwas abweichend von früher am besten in folgender Weise: 2 g des salzsauren 4-Amino-5-anilinopyrazols wurden heiß in Wasser gelöst, die abgekühlte Lösung mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt und so lange

Digitized by Google

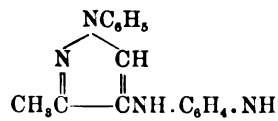
eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit hinzugefügt, bis Jodkaliumstärkepapier gefärbt wurde. Die so erhaltene goldgelbe Lösung wurde mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und der in reichlicher Menge ausgeschiedene Niederschlag nach dem Auswaschen aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert.

I. 0,1742 g gaben 36,4 ccm Stickgas bei 15° und 764 mm Druck.
II. 0,1459 g „ 32 „ „ „ 17° „ 746 mm Druck.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
N	25,45	24,90	25,34

Die Azimidoverbindung bildet weiße Blättchen, schmilzt bei 154° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter schwachem Verpuffen. Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, beim Erwärmen auch in konz. Salzsäure. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so bleibt sie völlig klar, enthält also das Azimid als salzsaures Salz, das beim Eindampfen als harzige Masse hinterbleibt. Die Azimidoverbindung wird auch durch Zusatz von Natriumnitrit zu der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base oder zu einer essigsauren Lösung der Base abgeschieden und kann auch so vorteilhaft dargestellt werden.

3. Uber das 1-Phenyl-3-methyl-4-phenylendiaminopyrazol,



Wie schon in der Einleitung angegeben, erhält man diese Verbindung durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazols mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure.

5 g des genannten 4-Azobenzolpyrazols werden fein gepulvert in kleinen Anteilen nach und nach in 50 ccm konz. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 eingetragen. Die Verbindung geht dabei mit blutroter Farbe in Lösung, nach kurzer Zeit scheidet sich aber das gebildete salz-

Digitized by Google

saure Salz wieder aus. Damit so keine festen, schwer reduzierbaren, klumpigen Massen entstehen, muß man die Ausscheidung des Salzes erst immer abwarten, bevor man weitere Mengen des Azobenzolpyrazols einträgt. Zuletzt fügt man zu dem in Salzsäure suspendierten salzsauren Salz 15 g Zinnchlorür, in 20 ccm konz. Salzsäure gelöst, hinzu, worauf fast momentan Entfärbung unter Reduktion und Umlagerung eintritt, die man durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führt. Es scheidet sich hierbei eine graue, krystallinische Masse eines Zinndoppelsalzes aus, die sich beim Stehen während 12 Stunden noch vermehrt. Das Salz wird dann über Glaswolle abfiltriert, mit konz. Salzsäure gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Zur Gewinnung der Base wird es in Wasser gelöst und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch alles Zinn als rein gelbes Zinnsulfid ausfällt. Nachdem letzteres gut ausgewaschen, fällt man das Filtrat mit Natronlauge, filtriert die weiß und krystallinisch ausgefallene Base ab, trocknet sie und krystallisiert sie aus siedendem Benzol um. Die Lösung wird zweckmäßig mit Petroläther versetzt, wodurch fast alle Base krystallinisch ausgeschieden wird.

I. 0,1130 g gaben 0,3004 CO_2 und 0,0626 H_2O.
0,1574 g „ 28,5 ccm Stickgas bei 22° u. 755 mm Druck.
II. 0,1120 g „ 20,6 „ „ „ 19° „ 756 „ „

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$	Gef. I	Gef. II
C	72,72	72,50	—
H	6,06	6,19	—
N	21,21	20,82	21,38

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-phenylendiaminopyrazol bildet weiße Nadeln oder schmale Blättchen, die sich leicht an der Luft schwach grünlich färben, und schmilzt bei 188—189°. Es löst sich leicht in Chloroform, schwer in heißem Alkohol und heißem Benzol, fast nicht in Petroläther und Äther. In verdünnten Säuren ist es leicht unter Salzbildung löslich. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Eisenchlorid, so nimmt sie eine schön gelb-

Digitized by Google

rote Färbung an. Setzt man zu der salzsauren Lösung Schwefelwasserstoffwasser und dann Eisenchlorid, so tritt keine Violettfärbung ein, sondern nur eine schwach rotgelbe Färbung. Durch salpetrige Säure wird die Base in salzsaurer Lösung glatt diazotiert. Die gelbe Lösung ist sehr beständig, ebenso wie die des Diazoniumchlorides des 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazols. Sie gibt mit Natronlauge keinen Niederschlag und kuppelt mit einer alkalischen Lösung von β-Naphthol sofort unter Bildung eines intensiv roten Farbstoffes, der in Alkohol fast unlöslich und auch in heißem Eisessig schwer löslich ist. Er schmilzt bei 263—264°.

Nach diesem Verhalten der Verbindung $C_{16}H_{16}N_4$ und auf Grund der Zusammensetzung des unten beschriebenen salzsauren Salzes und der Acetylverbindung muß man annehmen, daß dieselbe eine NH_2-Gruppe enthält, also, wie in der Einleitung schon ausgeführt, aus einem Phenylmethyl-4-hydrazobenzolpyrazol durch Semidinumlagerung entstanden ist. Wir halten es für sicher nachgewiesen, daß die NH_2-Gruppe in den Benzolrest und zwar wahrscheinlich in *p*-Stellung eingetreten ist, da beim Eintritt der genannten Gruppe in die allein noch mögliche Stellung 5 des Pyrazolringes ein Körper entstehen würde, der wie das isomere 4-Amino-5-anilinopyrazol eine Azimidoverbindung mit salpetriger Säure bilden müßte.

Aus dem Filtrat von dem Zinndoppelsalz, das sich bei der Reduktion des 4-Azobenzolpyrazols gebildet hatte, läßt sich keine zweite Base isolieren, wie dies bei der Reduktion des 1-Phenyl-4-azobenzolpyrazols der Fall gewesen war.

Die Darstellung eines Phenylmethyl-4-hydrazobenzolpyrazols durch Reduktion des 4-Azobenzolpyrazols in alkalischer Lösung gelang weder bei Anwendung von Zinkstaub noch von Natriumamalgam. In beiden Fällen blieb das Azobenzolpyrazol ganz unverändert.

Salzsaures Salz, $C_{16}H_{16}N_4HCl$. Eine Lösung der Base in verdünnter Salzsäure gibt erst Krystalle, wenn

Digitized by Google

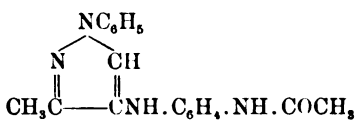
sie sehr konzentriert ist. Man erhält dann klare, dicke Prismen, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Bequemer erhält man das Salz, wenn man eine Lösung der Base in warmem Alkohol mit der erforderlichen Menge alkoholischer Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab fällt dann ein großer Teil des Salzes krystallinisch aus, der Rest auf Zusatz von Äther. Nach dem Waschen mit Äther ist das Salz so vollkommen rein.

0,1421 g gaben 0,0687 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,81	11,96.

Das Salz krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Wasser, wie angegeben in klaren dicken Prismen. Es schmiltzt im Schmelzröhrchen unter Schwärzung bei 292°. Erhitzt man es im Reagenzrohr rasch über der Flamme, so schmilzt es unter Abgabe von Salzsäure klar. Die Flüssigkeit erstarrt sehr leicht wieder zu einer krystallinischen Masse, die sich in Wasser nicht mehr, wohl aber auf Zusatz von Salzsäure löst. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Salzes bildet sich kein Platindoppelsalz, sondern es scheidet sich metallisches Platin aus.

1-Phenyl-3-methyl-4-acetylphenylendiaminopyrazol,



Kocht man die Base einige Minuten mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so löst sich das Ganze klar beim Eingießen in Wasser. Beim Verdampfen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein öliger Rükstand, der beim Verreiben mit Wasser allmählich erstarrt. Er wird aus heißer verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Die so erhaltene Verbindung enthält $2^1/_2$ Mol. H_2O, die sie bei 120° verliert.

0,3043 g verloren bei 120° 0,0376 H_2O.

0,0843 g, wasserhaltig, gaben 11 ccm Stickgas bei 12° und 758 mm Druck.

Digitized by Google

Ber. für $C_{18}H_{18}N_4O + 2^1/_2H_2O$		Gef.
H_2O	12,83	12,35
N	15,97	15,58

0,1228 g, wasserfrei, gaben 19,2 ccm Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

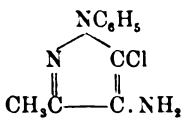
Ber. für $C_{18}H_{18}N_4O$		Gef.
N	18,30	18,01

Die Acetylverbindung bildet feine weiße Nadeln, die wasserhaltig bei 149° unter Aufschäumen, wasserfrei bei 239° schmelzen, und ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen löst sie sich in verdünnter Essigsäure und auch in Salzsäure.

II. Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol und dessen Derivate;

von *A. Michaelis* und *Hans Bressel.*[1])

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol, $C_{10}H_{10}ClN_3$ oder



wurde zuerst von den Höchster Farbwerken[2]) dargestellt. Nach der Patentschrift erhielten sie es durch Reduktion des von Michaelis und Leonhardt[3]) beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazols durch Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür oder durch Reduktion des entsprechenden 4-Azo-o-toluol-5-chlor-

[1]) Vgl. auch die Inaug.-Diss. von Hans Bressel, Rostock 1907.

[2]) Patentschrift Nr. 153861 vom 12. Nov. 1903.

[3]) Diese Annalen **338**, 192 (1904). Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3597 (1903).

Digitized by Google

pyrazols durch Essigsäure und Eisenfeile. Zur Darstellung des genannten 4-Amino-5-chlorpyrazols im Laboratorium eignen sich diese Verfahren aber weniger gut, wir haben daher folgende Methode ausgearbeitet, welche sich auf die Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes dieser Verbindung gründet und nach welcher man es leicht und bequem, wenn auch nur mit mäßiger Ausbeute, darstellen kann.

Als Ausgangsmaterial wenden wir das 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol oder das entsprechende 4-Azo-p-toluol-5-chlorpyrazol an. Erstere Verbindung wird in größerer Menge am besten dargestellt, wie es bereits in der vorhergehenden Abhandlung S. 260 angegeben ist. Das zur Gewinnung des 4-Azotoluol-chlorpyrazols nötige 4-Azotoluol-5-pyrazolon wird in folgender Weise erhalten: 150 g Phenylmethylpyrazolon werden in 500 ccm Eisessig gelöst und hierzu eine Lösung von Toluoldiazoniumchlorid, erhalten aus 93 g p-Toluidin, 230 g konz. Salzsäure (1,19 spez. Gew.), 400 g Wasser und 60 g 80prozentigem Natriumnitrit, in bekannter Weise hinzugefügt. Nachdem, wie bei der entsprechenden Phenylverbindung S. 260 angegeben, das Azopyrazolon abgeschieden und umkrystallisiert ist (Schmelzp. 142°), wird es durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler in das 5-Chlorpyrazol übergeführt, das ebenfalls aus Eisessig umkrystallisiert wird (Schmelzp. 118°).

Zur Darstellung des 4-Amino-5-chlorpyrazols werden je 25 g des 4-Azobenzol- oder 4-Azotoluol-5-chlorpyrazols[1]) mit 150 ccm *gesättigter* alkoholischer Salzsäure übergossen und 20 g granuliertes Zinn hinzugefügt. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis eine starke Reaktion eingetreten ist, die man, wenn sie zu heftig wird, durch zeitweiliges Abkühlen mäßigt, aber immer energisch andauern läßt. Sobald alles 5-Chlorpyrazol

[1]) Hr. Bressel hat immer das zuletzt genannte 5-Chlorpyrazol angewandt; ich habe aber beobachtet, daß man ebensogut die Azobenzolverbindung verwenden kann. Michaelis.

Digitized by Google

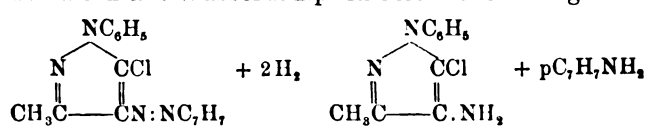
gelöst, ist meistens auch die Reaktion beendet. Man überläßt das Ganze nun 24 Stunden sich selbst, wobei sich das salzsaure Salz des 4-Amino-5-chlorpyrazols in glänzenden Krystallen in reichlicher Menge ausscheidet. Auf diese Weise werden mindestens 100 g des 4-Azochlorpyrazols verarbeitet und das gesamte ausgeschiedene Salz abgesogen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlange von den ausgeschiedenen Krystallen versetzt man mit Äther, um den Rest abzuscheiden.

Das so erhaltene, rein bei 227° schmelzende Salz wird in warmem Wasser gelöst, das freie 4-Amino-5-chlorpyrazol mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben krystallisiert es in derben Nadeln oder es hinterbleibt als rasch erstarrendes Öl und wird zuletzt aus Petroläther oder einem Gemisch desselben mit Äther umkrystallisiert.

0,3039 g gaben 0.6436 CO_2 und 0,1445 H_2O.
0,1128 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.
0,2142 g „ 0,1494 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	57,78	57,76
H	4,86	5,26
N	20,29	20,08
Cl	17,10	17,25

Die Bildung des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazols nach der angegebenen Methode erfolgt ohne Umlagerung einer intermediären Hydrazoverbindung, durch direkte Aufnahme von Wasserstoff. Es geht dies daraus hervor, daß bei Anwendung des 4-Azotoluol-5-chlorpyrazols p-Toluidin gebildet wird, das man aus der Mutterlauge von dem salzsauren 4-Amino-5-chlorpyrazol durch Destillation mit Wasserdampf in reichlicher Menge erhält:



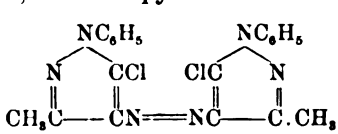
In dem Destillationskolben hinterbleibt dabei noch

Digitized by Google

viel eines dunklen Öls, das zweifellos viel 4-Amino-5-chlorpyrazol enthält, das sich aber nur schwer aus demselben in reinem Zustande erhalten läßt.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol bildet derbe tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 49° und ist auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillierbar. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser und nicht mit Wasserdampf flüchtig. In Säuren ist es leicht unter Salzbildung löslich. Es verhält sich im allgemeinen ganz ähnlich wie das 4-Aminopyrazol, kondensiert sich also leicht mit Aldehyden und bildet leicht Säure- und Harnstoffderivate. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr empfindlich; es färbt sich an der Luft leicht braun und verharzt. Chlorkalklösung färbt eine essigsaure Lösung tiefrot, indem sich zugleich ein roter, etwas harziger Niederschlag bildet, eine alkoholische Lösung anfangs dunkelrot, später grün. Wasserstoffsuperoxyd scheidet aus der essigsauren Lösung eine rote harzige Verbindung ab, durch Chromsäure entsteht ein rubinroter Farbstoff.

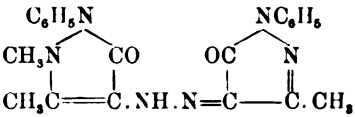
Durch salpetrige Säure wird das 4-Amino-5-chlorpyrazol in salzsaurer Lösung glatt diazotiert. Die Lösung kuppelt leicht mit alkalischer β-Naphthollösung unter Ausscheidung eines roten Farbstoffes. Sie ist sehr beständig, so daß auch nach dem Kochen noch die Bildung des Farbstoffes erfolgt. Bringt man die Lösung des Diazoniumsalzes mit einer essigsauren Lösung von Phenylmethylpyrazolon zusammen, so entsteht ein 4-Azopyrazolon, das mit Phosphoroxychlorid ein 1-Phenyl-3-methyl-4-azo-5,5′-dichlorpyrazol



liefert. Diese Verbindung läßt sich nach späteren Untersuchungen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Klosmann ausführte, auch in ganz anderer Weise

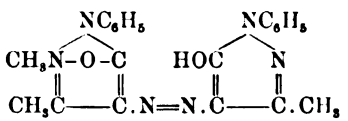
Digitized by Google

erhalten. Knorr und Stolz[1]) erhielten durch Einwirkung von Diazoantipyrinlösung auf eine Eisessiglösung von Phenylmethylpyrazolon einen Körper, den sie als Antipyrylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolons,

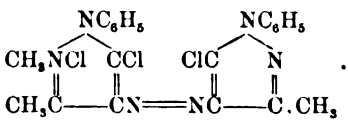


bezeichneten, und der prächtige rote Nadeln darstellte.

Nach unserer jetzigen Auffassung von der Konstitution derartiger Verbindungen sind diese aber nicht als Hydrazone, sondern als Azoverbindungen zu betrachten, so daß also dem von Knorr und Stolz erhaltenen Körper die Konstitution



zukommt. Dementsprechend geht derselbe durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in eine Verbindung über, die eine 4-Azoverbindung darstellt, welche zur Hälfte ein Antipyrinchlorid, zur Hälfte ein 5-Chlorpyrazol ist:



Dieselbe bildet gut ausgebildete gelbe Krystalle, die sich in heißem Wasser lösen. Erhitzt man diese Verbindung im Reagenzglas über der direkten Flamme zum Schmelzen, so geht sie quantitativ unter Abspaltung von Chlormethyl in das 1-Phenyl-3-methyl-5,5′-dichlor-4-azopyrazol über.

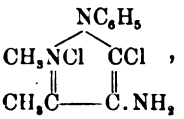
Durch Erhitzen mit Alkohol und Äther erleidet das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol eine eigentümliche Umsetzung, indem es hierbei in das 1-Phenyl-3-methyl-4-azopyrazol übergeht, wie schon in der vorher-

[1]) Diese Annalen **293**, 69 (1896).

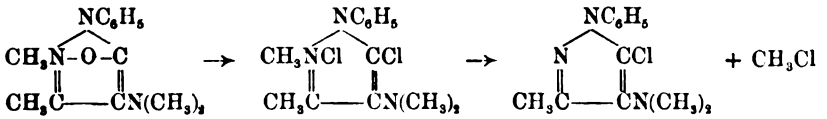
Digitized by Google

gehenden Abhandlung bei dem 4-Aminopyrazol besprochen.

Das Phenylmethyl-4-amino-5-chlorpyrazol steht zwei Verbindungen sehr nahe, die neuerdings von Michaelis und Stau[1]) erhalten worden sind: dem 4-Aminoantipyrinchlorid und dem 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-chlorpyrazol. Erstere Verbindung von der Zusammensetzung

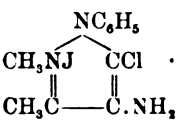


die durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 4-Benzylidenaminoantipyrin entsteht, ist also das Chlormethylat des 4-Amino-5-chlorpyrazols, die zweite, welche durch Destillation des Pyramidonchlorides dargestellt wurde:



Pyramidon — Pyramidonchlorid — 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-chlorpyrazol

ist das Dimethylderivat dieses Chlorpyrazols. Versetzt man eine wäßrige Lösung des 4-Aminoantipyrinchlorids mit Jodkalium, so erhält man das bei 219° schmelzende, sehr gut krystallisierende Jodmethylat

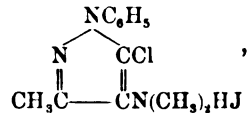


Dieses kann nicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylmethyl-4-amino-5-chlorpyrazol erhalten werden, indem das Jodmethyl so immer mit der NH_2-Gruppe regiert unter Bildung des jodwasserstoff-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3612 (1913).

Digitized by Google

sauren Salzes des oben angeführten 4-Dimethylamino-5-chlorpyrazols



das auch direkt aus den Komponenten erhalten wurde.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{10}ClN_3$, HCl. Die Darstellung dieses Salzes ist schon oben beschrieben. Es krystallisiert aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in derben Blättchen und schmilzt bei 227° unter Zersetzung.

0,1251 g gaben 0,0753 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	15,02	15,31

Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in den heißen Flüssigkeiten, unlöslich in Äther.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}ClN_3, HCl)_2PtCl_4$. Das Salz scheidet sich beim Verdunsten einer alkoholisch-salzsauren Lösung der Base, die mit Platinchlorid in geringen Überschuß versetzt ist, in großen, goldgelben Krystallen, beim Verdunsten der wäßrigen Lösung in Drusen feiner, goldgelber Nadeln aus. Es beginnt bei 200° sich dunkel zu färben und schmilzt über 280° unter Zersetzung.

0,2260 g gaben 0,0529 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	23,70	23,41

Pikrinsaures Salz, $C_{10}H_{10}ClN_3, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Das Salz wird durch Zusatz von Wasser zu den gemischten heißen Lösungen der Komponenten als allmählich erstarrendes Öl ausgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1131 g gaben 17,7 ccm Stickgas bei 7° und 758 mm Druck.

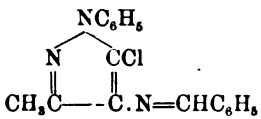
	Ber.	Gef.
N	19,27	18,93

Es bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 95° und ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Digitized by Google

Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzylidenamino-5-chlorpyrazol[1]),



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das 4-Amino-5-chlorpyrazol mit der entsprechenden Menge Benzaldehyd im Überschuß etwa 5 Minuten lang über der Bunsenflamme, wobei man deutlich die Wasserabscheidung bemerkt, verdünnt die rote Lösung mit Alkohol und setzt Wasser bis zur Trübung hinzu. Die Verbindung scheidet sich dann krystallinisch aus und wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1284 g gaben 16 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,21	14,33

Das 4-Benzylidenamino-5-chlorpyrazol bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 72° und ist leicht in Alkohol und Äther löslich. Es wird durch verdünnte Säuren leicht in die Komponenten gespalten.

1-Phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzylidenamino-5-chlorpyrazol,

$C_{10}H_5ClN_2.N{=}CH.C_6H_4NO_2$.

Die Verbindung bildet sich aus den Komponenten sehr leicht in alkoholischer Lösung und krystallisiert aus heißem Alkohol in seidenglänzenden, langen, intensiv gelben Nadeln, die auf dem Filter als Filz zurückbleiben. Es schmilzt bei 141° und ist in Alkohol und in Eisessig schwer löslich.

0,1718 g gaben 23,7 ccm Stickgas bei 12° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,47	16,45

[1]) Die Verbindung wurde von Herrn Schäfer dargestellt. Herr Bressel glaubte, daß sich das 4-Amino-5-chlorpyrazol nur mit substituierten aromatischen Aldehyden kondensiere.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-4-o-oxybenzylidenamino-5-chlorpyrazol,

$C_{10}H_6ClN_2.N{=}CH.C_6H_4OH.$

Diese unter Anwendung von Salicylaldehyd dargestellte Verbindung bildet gelbe Blättchen, schmilzt bei 100° und ist leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Äther.

0,1206 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	13,50	13,53

1-Phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzyliden-5-chlorpyrazol,

$C_{10}H_6ClN_2.N{=}CH.C_6H_4OCH_3.$

Anisaldehyd kondensiert sich ebenfalls leicht mit dem 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol. Die Verbindung bildet fast farblose Nadeln und schmilzt bei 91—92°.

0,3108 g gaben 0,7603 CO_2 und 0,1435 H_2O.
0,2968 g „ 34,7 ccm Stickgas bei 24° u. 763 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	66,64	66,72
H	4,92	5,13
N	12,92	13,13

1-Phenyl-3-methyl-4-thionylamino-5-chlorpyrazol,

$C_{10}H_5ClN_2.N{=}SO.$

Man versetzt eine Benzollösung des 4-Amino-5-chlorpyrazols (1 Molgew.) mit etwas mehr als der berechneten Menge Thionylchlorid (1 Molgew.) und erhitzt bis das anfangs ausgeschiedene salzsaure Salz wieder völlig in Lösung gegangen ist. Die filtrierte Lösung scheidet beim Abkühlen Krystalle der Verbindung aus, die aus wenig Benzol umkrystallisiert werden.

0,1726 g gaben 0,1634 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	12,65	13,00

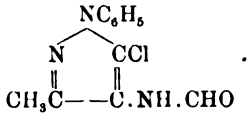
Das Thionylamin bildet schwach gelb gefärbte, derbe Prismen und schmilzt bei 128°. Es ist beim Aufbewahren

Digitized by Google

im verschlossenen Gefäß sehr haltbar und wird durch Wasser langsam, durch Alkalien rasch zersetzt.

Säure- und Harnstoffderivate.

1-Phenyl-3-methyl-4-formylamino-5-chlorpyrazol,



Die Verbindung wird ganz analog der Formylverbindung des 4-Aminopyrazols erhalten und bildet weiße Blättchen vom Schmelzp. 137°.

0,1232 g gaben 19,7 ccm Stickgas bei 18° und 744 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,87	18,10

Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und in Wasser.

Die entsprechende *Acetylverbindung*, $C_{10}H_8ClN_2.NHCOCH_3$, bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 123°.

0,2198 g gaben 30,2 ccm Stickgas bei 16° und 769 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,87	17,21

Die *Benzoylverbindung*, $C_{10}H_8ClN_2.NHCOC_6H_5$, krystallisiert in weißen Blättchen und schmilzt bei 148°.

0,0997 g gaben 0,2387 CO_2 und 0,0430 H_2O.
0,1112 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 21° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	65,60	65,30
H	4,50	4,79
N	13,50	13,80

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

Besonders schön und leicht krystallisiert das *4-Benzolsulfamino-5-chlorpyrazol*, $C_{10}H_8ClN_2.NHSO_2C_6H_5$, das durch Schütteln einer alkoholischen Lösung der Base mit Benzolsulfochlorid und Alkali erhalten wird.

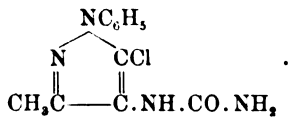
Digitized by Google

0,1670 g gaben 0,1086 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	9,22	8,97

Es bildet farblose Prismen, schmilzt bei 154° und ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

Harnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazols



Die aus dem salzsauren Salz der Base und cyansaurem Kalium analog dem Harnstoff des 4-Aminopyrazols dargestellte Verbindung wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert und bildet kleine weiße Krystalle, die bei 226° zusammensintern und bei 230° scharf schmelzen.

0,2638 g gaben 49,6 ccm Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	22,40	22,23

Der Harnstoff löst sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, nicht in Äther und Benzol. Er ist auch in Säuren leicht löslich und wird erst durch Alkalien aus dieser Lösung wieder gefällt.

Der Monophenylharnstoff, $C_{10}H_8ClN_2NHCONHC_6H_5$, unter Anwendung von Phenylcyanat dargestellt, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, ein mikrokrystallinisches Pulver und schmilzt bei 216°.

0,1602 g gaben 23,3 ccm Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
S	17,20	17,20

Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich und löst sich auch in konz. Salzsäure. Aus dieser Lösung wird er durch Wasser unverändert gefällt.

Ganz ähnlich verhält sich der unter Anwendung von Phenylsenföl durch direktes Erhitzen oder in

Digitized by Google

alkoholischer Lösung dargestellte *Monophenylthioharnstoff* $C_{10}H_8ClN_2NHCSNHC_6H_5$.

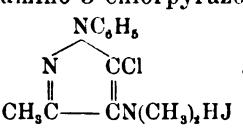
0,1966 g gaben 0,1376 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	9,35	9,62

Der Thioharnstoff bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 182°.

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-chlorpyrazol und Jodmethyl.

1 g des 4-Amino-5-chlorpyrazols wurde mit 3 g Jodmethyl und 5 g Methylalkohol $1^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die dunkelrote Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende rote ölige Masse mit wenig Äthylalkohol und Äther behandelt. Es schied sich dann ein grünweißes Pulver aus, das, aus heißem Wasser umkrystallisiert, kleine, derbe Krystalle ergab, die nochmals aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert wurden. Eine Jodbestimmung führte zu der Formel eines jodwasserstoffsauren Salzes des 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylamino-5-chlorpyrazols, $C_{12}H_{14}N_3Cl, HJ$,



0,1421 g gaben 0,0922 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	34,93	35,05

Das Salz bildet kleine weiße Nadeln, schmilzt bei 147° zu einer roten Flüssigkeit und löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol. Es ergab sich völlig identisch mit dem jodwasserstoffsauren Salz, das durch Umsetzung des von Michaelis und Stau erhaltenen Phenylmethyl-4-dimethylamino-5-chlorpyrazols in salzsaurer Lösung mit Jodkalium gewonnen war.

Diazo- und Azoderivate.

Versetzt man eine Lösung des 4-Amino-5-chlorpyrazols in Salzsäure mit salpetrigsaurem Natrium in bekannter

Digitized by Google

Weise, jedoch ohne Eiskühlung, so bildet sich eine Lösung des entsprechenden Diazoniumchlorides als gelbe Flüssigkeit. Dieselbe kuppelt mit einer alkalischen β-Naphtholösung sofort unter Bildung eines braunroten Farbstoffes, der unten beschrieben ist. Sie ist sehr beständig, verliert beim Erhitzen keinen Stickstoff und kuppelt auch noch nach dem Kochen. Verdunstet man die Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk, so hinterbleibt eine bräunliche feste Masse, der Alkohol das Diazoniumchlorid entzieht. Dieses krystallisiert nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten im Vakuumexsiccator als braungelbe zähe Masse, deren wäßrige Lösung noch mit der alkalischen β-Naphthollösung kuppelt.

Setzt man zu der frisch hergestellten gelben Lösung des Diazoniumchlorids Natronlauge oder zu der Lösung des neutralen salzsauren Salzes des 4-Amino-5-chlorpyrazols die äquivalente Menge von Natriumnitrit, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit zu Flocken zusammenballt. Er kann abfiltriert und im Vakuum getrocknet, jedoch nicht umkrystallisiert werden. Auch ist der Körper beim Aufbewahren nicht beständig, da er sogleich nach der Isolierung sich dunkel zu färben beginnt. Diese Veränderung geht zwar nur langsam vor sich, jedoch stetig fortschreitend, so daß schließlich ein braunes Harz zurückbleibt. Eine Stickstoff- und eine Chlorbestimmung, die unter diesen Umständen nur annähernde Zahlen geben konnten, zeigten, daß wahrscheinlich ein Diazohydrat $C_{10}H_8ClN_2N{=}N.OH$ vorlag.

0,2511 g gaben 47,0 ccm Stickgas bei 9° und 764 mm Druck.
0,0861 g „ 0,0581 AgCl.

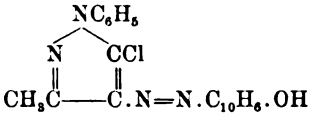
	Ber. für $C_{10}H_9N_4OCl$	Gef.
N	23,7	22.7
Cl	14,9	16,6

Durch Salzsäure oder Essigsäure geht der Körper in Lösung und diese Lösung ist kuppelungsfähig.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-β-naphthol-5-chlorpyrazol,

$C_{20}H_{15}N_4OCl$.



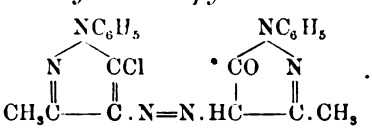
Eine Lösung des Diazoniumchlorides, hergestellt unter Anwendung von 5 g salzsaurem 4-Amino-5-chlorpyrazol, so viel konz. Salzsäure als 1 g Chlorwasserstoff entspricht, 100 g Wasser und der erforderlichen Menge Natriumnitrit (1,5 g), wurde zu einer solchen von 3 g β-Naphthol in Alkalilauge gesetzt, der sogleich entstehende braunrote Niederschlag abfiltriet und aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1292 g gaben 16,4 ccm Stickgas bei 11° und 758 mm Druck.[1])

	Ber.	Gef.
N	15,47	15,11

Der Farbstoff bildet hübsche rote Nadeln, schmilzt bei 199° und ist löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Äther, leicht in Natronlauge.

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-5-pyrazolon-5'-chlorpyrazol,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung des Diazoniumchlorides, wie oben angegeben unter Anwendung von 5 g des salzsauren 4-Amino-5-chlorpyrazols erhalten, zu einer solchen von 4 g Phenylmethylpyrazolon in 80 g Eisessig eingegossen. Nach etwa 24 Stunden hatte sich dann das 4-Azopyrazolon als roter krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurde.

---

[1]) Die Bestimmung muß sehr vorsichtig ausgeführt werden, da der Körper sich bei einer bestimmten Temperatur plötzlich unter heftiger Gasentwicklung zersetzt.

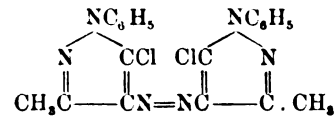
Digitized by Google

0,0910 g gaben 0,2026 CO_2 und 0,0391 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	61,07	60,72
H	4,33	4,76

Die Verbindung bildet sehr feine rote Nadeln, schmilzt bei 143° und ist schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in Eisessig und auch löslich in Alkali, sowie in konz. Salzsäure.

1-Phenyl-3-methyl-4-azo-5,5'-dichlorpyrazol.



Erhitzt man das 4-Azopyrazolon-5-chlorpyrazol mit Phosphoroxychlorid im Überschuß am Rückflußkühler auf 140°, so wird es glatt in das 4-Azo-5,5'-dichlorpyrazol von obiger Zusammensetzung übergeführt. Die Lösung in Phosphoroxychlorid wird in kaltes Wasser gegossen und der ausgeschiedene gelbe Körper aus Eisessig umkrystallisiert.

0,0918 g gaben 0,0647 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	17,1	17,4

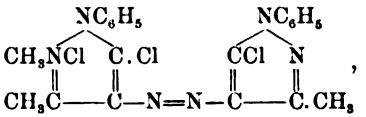
Das 4-Azo-5,5'-dichlorpyrazol bildet sehr feine gelbe Nadeln, die sich filzartig zusammenballen, und schmilzt bei 226°. Es ist schwer löslich in Äther, Alkohol. Benzol, Eisessig, löslich in Toluol, mehr noch in Xylol, unlöslich in Alkalilauge.

Weit bequemer erhält man die beschriebene Verbindung über das von Knorr und Stolz beschriebene sog. Antipyrylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolons, das, wie schon oben ausgeführt, als ein Phenylmethylpyrazolonazoantipyrin zu betrachten ist. 1 Mol.-Gew. dieser Verbindung wird mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler im Ölbad 4 Stunden auf 150° erhitzt und die flüssige Masse dann in viel kaltes Wasser eingegossen. Unter Zersetzung des über-

Digitized by Google

schüssigen Oxychlorids scheidet sich eine anfangs ölige, aber bald erstarrende gelbe Masse aus, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält so das

Monochlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5,5'-dichlor-4-azopyrazols,



welches mit 1 Mol. H_2O krystallisiert.

0,1659 g verloren bei 110° 0,0059 H_2O.
0,1958 g gaben in wäßriger Lösung 0,0603 AgCl.
0,1763 „ nach Carius 0,1596 AgCl.

	Ber.	Gef.
H_2O	3,91	3,55
Cl_1	7,40	7,60
Cl_3	22,17	22,34

Das Monochlormethylat bildet gelbe Blättchen, schmilzt bei 220° und ist in kalten Wasser sehr schwer, in heißem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen im Reagenzglas bis zum vollständigen Schmelzen entweicht das Krystallwasser und Chlormethyl, indem beim Erkalten eine feste gelbe Masse entsteht, die nun nicht mehr in Wasser löslich ist und beim Umkrystallisieren aus Eisessig das reine, bei 226° schmelzende Phenylmethyldichlorazopyrazol liefert.

Digitized by Google

III. Über die organischen Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff;

von *A. Michaelis.*

[Zweite Abhandlung.[1])]

In dieser Abhandlung beschreibe ich hauptsächlich die in der Einleitung zum ersten Teil schon angeführten[2]) Oxy- und Sulfo-phosphazoverbindungen. Es hatte sich ergeben, daß sowohl die tertiären N-Phosphinoxyde der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe beim Erhitzen primäres Amin abspalteten, indem eine Oxyphosphazoverbindung hinterblieb:

$$(C_4H_9NH)_3PO = C_4H_9NPONHC_4H_9 + C_4H_9NH_2.$$
$$(C_6H_5NH)_3PO = C_6H_5NPONHC_6H_5 + C_6H_5NH_2.$$

In gleicher Weise spalten die Anilide der aromatischen Phosphinsäuren Anilin ab:

$$C_6H_5PO(NHC_6H_5)_2 = C_6H_5NPOC_6H_5 + C_6H_5NH_2.$$
$$C_7H_7PO(NHC_6H_5)_2 = C_6H_5NPOC_7H_7 + C_6H_5NH_2.$$

Die so entstehenden Verbindungen sind sehr beständige, gut charakterisierte, soweit sie nicht fast unlöslich sind, schön krystallisierende Körper. Die Molekulargewichtsbestimmung derselben hat ergeben, daß die aliphatischen Oxyphosphazokörper das einfache, die aromatischen das doppelte Molekulargewicht besitzen. In den aliphatischen Oxyphosphazoverbindungen ist also in der Tat der Phosphor (bzw. das Radikal PO) doppelt an den Stickstoff gebunden, es sind wirkliche Analoga der Diazoamidoverbindungen:

$$C_4H_9N{=}PO{-}NHC_4H_9.$$
$$C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5.$$

Ebenso wie die tertiären N-Phosphinoxyde verhalten

[1]) Erste Abhandlung diese Annalen **326**, 129 (1902).

[2]) Ebenda S. 146 ff.

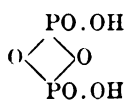
Digitized by Google

sich auch die tertiären N-Phosphinsulfide der aliphatischen Reihe:

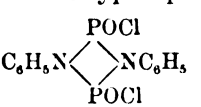
$$(C_4H_9NH)_3PS = C_4H_9N{=}PS{-}NHC_4H_9 + C_4H_9NH_2 .$$

Auch diese Sulfophosphazoverbindungen haben das einfache Molekulargewicht (siehe den experimentellen Teil). Es sind besonders gut charakterisierte, aus Äther in glänzenden Prismen krystallisierende Körper. Erhitzt man die salzsauren Salze der aromatischen Amine mit Phosphorsulfochlorid, so erhält man die aromatischen Sulfophosphazochloride wie z. B. C_6H_5NPSCl, aus denen sich leicht die entsprechenden Anilide erhalten lassen. Diese Körper, die von Kärsten und mir[1]) entdeckt wurden, haben wiederum die doppelte Molekulargröße und dieselbe Konstitution wie die Oxyphosphazoverbindungen. Sie sind schon früher ausführlich beschrieben.

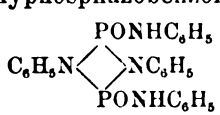
Die aromatischen Oxyphosphazoverbindungen entsprechen in ihrer Konstitution aller Wahrscheinlichkeit nach der Dimetaphosphorsäure

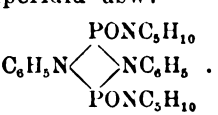


und leiten sich von dem Oxyphosphazobenzolchlorid



ab, das man durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Phosphoroxychlorid unter bestimmten Bedingungen erhält. Durch Substitution der Chloratome durch Reste von primären oder sekundären Aminen entstehen daraus das Oxyphosphazobenzolanilid, -piperidid usw:





Das Oxyphosphazobenzolanilid, das, wie oben angeführt, auch durch Erhitzen des Anilin-N-phosphin-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1237 (1895).

Digitized by Google

oxydes entsteht, ist ein sehr beständiger, aber fast unlöslicher Körper. Das entsprechende Piperidid krystallisiert sehr gut und ist in kaltem Eisessig unverändert löslich, so daß man die Molekulargröße desselben bestimmen kann. Sie hat sich obiger Formel entsprechend ergeben.

Alle diese Verbindungen lassen sich außer nach den schon angegebenen Methoden nach einer allgemeinen Reaktion erhalten, indem man ein N-Oxychlorphosphin der aromatischen Reihe mit dem salzsauren Salz eines aromatischen primären Amins erhitzt:

$$2\,C_6H_5NH.POCl_2 + 2\,NH_2C_6H_5 = (C_6H_5N)_2(PONHC_6H_5)_2 + 4\,HCl.$$
$$2\,C_5H_{10}N.POCl_2 + 2\,NH_2C_6H_5 = (C_6H_5N)_2(PONC_5H_{10})_2 + 4\,HCl.$$

Ganz ebenso verhalten sich auch die Chloride der aromatischen Phosphinsäuren oder die C-Oxychlorphosphine:

$$2\,C_6H_5POCl_2 + 2\,NH_2C_6H_5 = (C_6H_5N)_2(POC_6H_5)_2 + 4HCl.$$

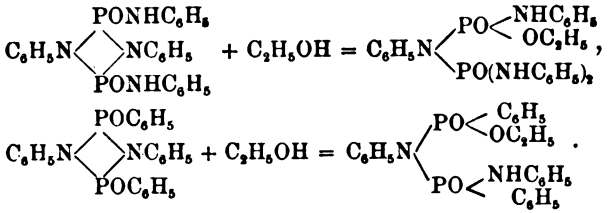
Dagegen verhalten sich die O-Oxychlorphosphine ganz anders, indem hier nur ein Chloratom mit Wasserstoff austritt und durch NHC_6H_5 versetzt wird. Wie schon in der ersten Abhandlung[1]) über organische Phosphorstickstoffverbindungen angegeben, setzt sich z. B. Phenol-O-oxychlorphosphin $C_6H_5O.POCl_2$ mit salzsaurem Anilin nach der Gleichung um:

$$C_6H_5O.POCl_2 + C_6H_5NH_2HCl = C_6H_5OPOCl.NHC_6H_5 + 2HCl.$$

Die Oxyphosphazoverbindungen sind, wie schon angegeben, im allgemeinen recht beständige Körper. Stark wirkende Substanzen, wie konz. Laugen oder Säuren, zersetzen sie dagegen völlig, schwach wirkende Reagenzien, wie Natriumalkoholat, aber spalten den Oxyphosphazoring nur halb auf, so daß Derivate der von Gladstone und Stokes beschriebenen Imidophosphinsäure $NH\langle^{PO(OH)_2}_{PO(OH)_2}$ entstehen, wie z. B.:

[1]) Diese Annalen **326**, 224 (1902).

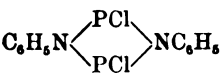
Digitized by Google



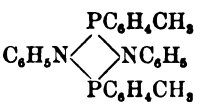
Bei den monomolekularen Oxyphosphazoverbindungen bilden sich solche Körper niemals, sondern immer sogleich offene Derivate:

$$C_4H_9N{:}PO.NHC_4H_9 + C_2H_5OH = (C_4H_9NH)_2POOC_2H_5 .$$

Durch ihre relative Beständigkeit unterscheiden sich die Oxyphosphazoverbindungen scharf von den Phosphazokörpern, die dreiwertigen Phosphor enthalten. Das durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Phosphortrichlorid von Michaelis und G. Schröter[1]) erhaltene Phosphazobenzolchlorid



wird schon von Wasser sogleich in phosphorige Säure, Salzsäure und Anilin zerlegt. Diese Verbindung nebst ihren Derivaten ist schon früher beschrieben. Ein Phosphazobenzol oder ein Homologes desselben, z. B.



konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Beim Erhitzen von gleichen Molekulargewichten salzsauren Anilins und Tolylchlorphosphins wird wohl das salzsaure Anilin unter Entwicklung von Salzsäure gelöst, indem eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit entsteht, aber es scheiden sich aus dieser auch bei längerem Stehen und Abkühlen entweder keine Krystalle ab, oder solche von tolylphosphinigsaurem Anilin, $C_7H_7PO_2H_2$, $NH_2C_6H_5$, welche nur durch Aufnahme von Feuchtigkeit entstanden sein können. Die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 490 (1894).

Digitized by Google

Krystalle schmolzen bei 186° und waren mit dem direkt aus tolylphosphiniger Säure und Anilin dargestellten Salz identisch.

Experimentelles.

Als Ergänzung zu den in der ersten Abhandlung beschriebenen offenen organischen Phosphorstickstoffverbindungen beschreibe ich zunächst noch einige zu diesen gehörige Verbindungen, die, wie sich weiter ergeben wird, auch zum Teil zu den aliphatischen Oxyphosphazoverbindungen in naher Beziehung stehen.

Ester der primären aliphatischen N-Phosphinsäuren

(untersucht von *Julius Hochhut*).[1])

Äthylamin-N-phosphinsäureäthyläther,

$C_2H_5NH.PO(OC_2H_5)_2$.

Zur Darstellung dieses Esters wurden 2,05 g Natrium in einem Überschuß von absolutem Alkohol gelöst und hierzu in kleinen Mengen 8 g des Äthylamin-N-oxychlorphosphins $C_2H_5NH.POCl_2$, in wasserfreiem Äther gelöst, hinzugefügt. Die Reaktion geht sofort unter Erwärmung und Ausscheidung von Chlornatrium vor sich. Nach dem Erkalten fügt man noch etwas Äther hinzu, versetzt dann mit Wasser, schüttelt unter Zusatz von Kochsalz tüchtig durch und trocknet die abgehobene ätherische Lösung des Esters mit Kaliumcarbonat. Nach dem Verjagen des Äthers destilliert man den Rückstand im luftverdünnten Raum.[2])

0,2498 g gaben 0,3626 CO_2 und 0,2032 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{16}NO_3P$	Gef.
C	39,78	39,50
H	8,84	9,10

[1]) Über Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen der aliphatischen Reihe. Inaug.-Dissert. Rostock 1905.

[2]) Die vollständige Analyse wurde mit der Isobutylverbindung ausgeführt, die zeitlich zuerst erhalten wurde.

Digitized by Google

Der Ester ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei 135° unter 25 mm Druck siedet. Er ist in Wasser ziemlich leicht löslich, noch leichter in Äther, Alkohol, Benzol usw. Verdünnte Natronlauge und Salzsäure greifen ihn nicht an.

Äthylamin-N-phosphinsäurephenylester, $C_2H_5NH.PO(OC_6H_5)_2$.

20 g des Äthylamin-N-oxychlorphosphins (also ein Überschuß) wurden unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln zu einer Lösung von 11 g Phenol in überschüssiger 10 prozentiger Natronlauge hinzugefügt und die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Der am Boden des Gefäßes abgeschiedene Ester wird mit Äther aufgenommen, die noch mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelte ätherische Schicht mit Kaliumcarbonat getrocknet und wie oben bei dem Äthylester angegeben weiter verfahren.

0,2330 g gaben 0,5172 CO_2 und 0,1253 H_2O.
0,3208 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 18° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}NPO_3$	Gef.
C	60,65	60,38
H	5,78	6,00
N	5,05	5,37

Der Phenolester ist ein fast geruchloses und farbloses dickes Öl, das bei 205° unter 11 mm Druck siedet. Er ist in Wasser nicht, leicht in organischen Flüssigkeiten löslich und gegen Salzsäure und wäßrige Alkalien beständig.

Propylamin-N-phosphinsäureäthylester, $C_3H_7NH.PO(OC_2H_5)_2$.

Der Ester wird ganz wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von 1,4 g Natrium und 5 g Propylamin-N-oxychlorphosphin, in 50 g trocknem Äther gelöst, dargestellt.

0,2183 g gaben 0,3462 CO_2 und 0,1973 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{18}NPO_3$	Gef.
C	43,52	43,26
H	9,34	9,54

Digitized by Google

Es bildet eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit und siedet bei 112° unter 8 mm Druck.

Propylamin-N-phosphinsäurephenylester, $C_3H_7NH.PO(OC_6H_5)_2$.

Man erhält diesen Ester unter Anwendung von 20 g des entsprechenden N-Oxychlorphosphins und 10 g Phenol.

0,2796 g gaben 0,6307 CO_2 und 0,1605 H_2O.
0,2994 g „ 13 ccm Stickgas bei 16° und 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{18}NPO_3$	Gef.
C	61,85	61,62
H	6,19	6,42
N	4,81	5,14

Der Ester bildet ein schwach gelb gefärbtes, geruchloses Öl und siedet bei 208° unter 8 mm Druck.

Isobutylamin-N-phosphinsäureäthylester,

$C_4H_9.NH.PO(OC_2H_5)_2$.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 146° unter 14 mm Druck siedet.

0,2653 g gaben 0,4445 CO_2 und 0,2324 H_2O.
0,3010 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 14° u. 758 mm Druck.
0,2701 g „ 0,1495 $Mg_2P_2O_7$.

	Ber. für $C_8H_{20}NPO_3$	Gef.
C	45,93	45,69
H	9,57	9,80
N	6,69	6,89
P	14,83	14,50

Isobutylamin-N-phosphinsäurephenylester,

$C_4H_9NH.PO(OC_6H_5)_2$.

Dieser Ester bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 58° und siedet unter 11 mm Druck bei 218°.

0,2755 g gaben 0,6265 CO_2 und 0,1590 H_2O.
0,3682 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 16° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}NPO_3$	Gef.
C	62,30	61,95
H	6,56	6,85
N	4,59	4,70

Digitized by Google

Amylamin-N-phosphinsäureäthylester, $C_5H_{11}NH.PO(OC_2H_5)_2$.

Schwach gelb gefärbtes, leicht bewegliches Öl, das bei 185° unter 25 mm Druck siedet.

0,2136 g gaben 0,3773 CO_2 und 0,1911 H_2O.
0,3122 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 18° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{22}NPO_3$	Gef.
C	48,43	48,18
H	9,87	10,01
N	6,28	6,51

Sekundäres Äthylamin-N-oxychlorphosphin, $C_4H_{12}N_2POCl$, $(C_2H_5NH)_2POCl$

Von den sekundären Oxychlorphosphinen der primären aliphatischen Amine, deren Ester für die nachfolgend beschriebenen Verbindungen von Wichtigkeit sind, war das sekundäre Äthylamin-N-oxychlorphosphin noch nicht beschrieben. Es ist von Hrn. Hochhut dargestellt, aber leider gelang es nicht, den Ester zu erhalten. 18 g des primären Äthylamin-N-oxychlorphosphins wurden in 50 g völlig wasserfreien Äthers gelöst und hierzu unter Kühlung 13 g Äthylamin, in 30 g wasserfreiem Äther gelöst, hinzugefügt. Nachdem man zur Vervollständigung der Reaktion das Ganze noch kurze Zeit erhitzt hat, wird filtriert und der Äther im Vakuumexsiccator neben konz. Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid verdunstet. Das Oxychlorphosphin bleibt dann in Krystallen rein zurück.

I. 0,1620 g gaben 0,1422 AgCl.
II. 0,1834 g „ 0,1616 AgCl.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Cl	20,80	21,70	21,79

Das sekundäre Äthylamin-N-oxychlorphosphin bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 74° und ist sehr leicht zersetzbar. Es ist in Äther, Petroläther und Benzol leicht löslich.

Digitized by Google

Äthylester der sekundären Propylamin-N-phosphinsäure,

$C_8H_{21}N_2PO_2$,

$(C_3H_7NH)_2PO.OC_2H_5$.

Zur Darstellung dieses Esters wurde in eine Lösung des sekundären Propylamin-N-oxychlorphosphins in ganz trocknem Benzol festes alkoholfreies Natriumäthylat in geringem Überschuß eingetragen. Die Reaktion ging unter Abscheidung von Kochsalz sofort vor sich und wurde zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Dann wurde die Benzollösung mit Wasser geschüttelt, nach dem Abheben mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der als klebrige Masse hinterbleibende Ester wurde auf porösem Ton getrocknet und mehrmals aus Äther umkrystallisiert.

0,1490 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 18° und 769 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	13,46	13,7

Der Ester bildet kleine weiße Nadeln und schmilzt bei 108°.

Äthylester der sekundären Isobutylamin-N-phosphinsäure,

$C_{10}H_{25}N_2PO_2$,

$(C_4H_9NH)_2POOC_2H_5$.

Der Ester wurde unter Anwendung von 2,5 g des entsprechenden Oxychlorphosphins und 0,9 g Natriumäthylat in der eben angegebenen Weise dargestellt. Er bildet farblose, kleine Nadeln und schmilzt bei 123° (Analyse siehe weiter unten).

Oxyphosphazo- und Sulfophosphazoverbindungen der aliphatischen Reihe

(bearbeitet von *Edgar Mentzel* und *Julius Hochhut*).

Man erhält diese Verbindungen, indem man, wie schon oben ausgeführt, die tertiären N-Phosphinoxyde oder N-Phosphinsulfide in einem kleinen Kölbchen mit der direkten Flamme der Destillation unterwirft, wobei primäres Amin überdestilliert. Da man das Ende der

Digitized by Google

Reaktion nicht an besonderen Kennzeichen wahrnehmen kann, muß man, um eine Verharzung zu vermeiden, vor der Destillation den Kolben mit Substanz oder die Vorlage wägen und genau die berechnete Menge Amin abdestillieren. Der Rückstand wird dann durch Umkrystallisieren gereinigt.

Die Molekulargröße der Oxyphosphazoverbindungen ließ sich einwandfrei durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung feststellen. Bei den Sulfophosphazoverbindungen war dies jedoch nicht möglich, da die Eisessiglösung beim Abkühlen Substanz ausscheidet. Da nun die Bestimmung in Benzollösung die doppelte Molekulargröße ergab, wurde diese auch noch nach der Methode der Siedepunktserhöhung mit dem Apparat von Landsberger in alkoholischer Lösung bestimmt. Diese Bestimmung ergab die einfache Molekulargröße. Da das Benzol ein assoziierendes Lösungsmittel ist, nicht aber der Alkohol, muß das letztere Resultat als das richtige betrachtet werden.

n-Propyloxyphosphazopropylamin, $C_6H_{15}N_2PO$,

$nC_3H_7N{=}PO.NHC_3H_7$.

Die Verbindung wurde nach dem oben angegebenen Verfahren durch Erhitzen von 8,5 g n-Propyl-N-phosphinoxyd bis zur Abspaltung von 2,2 g Propylamin erhalten oder bis das Gewicht des Rückstandes im Kölbchen 6,3 g betrug.

Der Rückstand, der noch ein Gemisch darstellt, wurde in wenig Äther gelöst und durch Zusatz von viel Äther (300 ccm) das Propyloxyphosphazopropylamin ausgefällt. Dieses wurde zuletzt aus warmem Chloroform umkrystallisiert. Die Ausbeute ist bei der Propylverbindung nur gering.

0,2264 g gaben 0,3654 CO_2 und 0,1920 H_2O.
0,2190 g „ 33,2 ccm Stickgas bei 21° und 771 mm Druck.
0,2530 g „ 0,1743 $Mg_2P_2O_7$.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.
C	44,45	44,14
H	9,26	9,50
N	17,28	17,58
P	19,13	19,30

I. 0,2631 g, in 20,368 Eisessig gelöst, gaben eine Depression von 0,285.

II. 0,5526 g, in 20,368 Eiseesig gelöst, gaben eine Depression von 0,620.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Mol.-Gew.	.162	176,75	170,70

Das Propyloxyphosphazopropylamin bildet kleine weiße Nadeln und schmilzt bei 213°. Es ist in warmem Chloroform, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht, in kaltem Chloroform und in Aceton schwer, in Äther fast unlöslich.

Die Oxyphosphazoverbindungen der aliphatischen Reihe werden durch Natriumäthylat, wie schon in der Einleitung angeführt, glatt in die sekundären N-phosphinsäureester übergeführt:

$$C_3H_7N{=}PO.NHC_3H_7 + C_2H_5OH = (C_3H_7NH)_2PO.OC_2H_5.$$

Zur Ausführung der Reaktion wurden 0,3 g der Oxyphosphazoverbindung in eine Lösung von 0,12 g Natriumäthylat in absolutem Alkohol eingetragen. Nach beendeter Reaktion wurde das Ganze in Wasser gegossen, wobei sich der Ester als weißes Pulver ausschied, das aus Äther umkrystallisiert wurde. Der Ester bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 108° und war vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen aus dem sekundären Oxychlorphosphin dargestellten Ester.

0,1634 g gaben 0,2744 CO_2 und 0,1536 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	46,20	45,80
H	10,10	10,51

Isobutyloxyphosphazoisobutylamin, $C_8H_{19}N_2PO$, $C_4H_9N{=}PO.NHC_4H_9$.

8 g Isobutylamin-N-phosphinoxyd wurden in einem kleinen Kölbchen über freier Flamme erhitzt, bis 2,2 g

Digitized by Google

Isobutylamin überdestilliert waren. Das N-Phosphinoxyd schmilzt zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen vorübergehend eine rote oder auch grüne, zuletzt eine gelbe Farbe annimmt und nach vollendeter Reaktion zu einer kompakten Krystallmasse erstarrt. Diese ergab, aus Chloroform umkrystallisiert, die reine Verbindung. Hier ist die Ausbeute besser; sie beträgt 33 Proz. analysenreine Substanz.

I.[1]) 0,2116 g gaben 0,3900 CO_2 und 0,1901 H_2O.
0,2204 g „ 28,15 ccm Stickgas bei 12,5° u. 757 mm Druck.
0,1996 g „ 0,2881 $Mg_2P_2O_7$.

II.[2]) 0,0490 g gaben 6,2 ccm Stickgas bei 15° und 758 mm Druck.
0,1362 g „ 0,0790 $Mg_2P_2O_7$.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
C	50,53	50,29	—
H	10,00	10,07	—
N	14,73	15,05	14,78
P	16,32	16,08	16,19

I. 0,528 g, in 27,363 Eisessig gelöst, gaben eine Depression von 0,385.

II. 0,745 g, in 27,363 Eisessig gelöst, gaben eine Depression von 0,575.

III. 0,533 g, in 28,049 Eisessig gelöst, gaben eine Depression von 0,360.

	Ber.	Gef. I	Gef. II	Gef. III
Mol.-Gew.	190	195,8	188,95	205,75

Das Isobutyloxyphosphazoisobutylamin bildet kleine weiße Nadeln und schmilzt bei 271°. Es ist in warmem Chloroform leicht, in kaltem schwer löslich, ebenso auch in heißem Äther und Petroläther. Gegen Wasser ist es beständig.

Zur Überführung der Verbindung in den sekundären Isobutylamin-N-phosphinsäureäthylester $(C_4H_9NH)_2POOC_2H_5$ wurden zu einer Lösung von 0,23 g metallischem Natrium in absolutem Alkohol 3,8 g der Oxyphosphazo-

[1]) Ausgeführt von J. Hochhut.
[2]) Ausgeführt von E. Mentzel.

Digitized by Google

verbindung hinzugefügt, die Lösung in Wasser eingegossen und der abgeschiedene Ester aus warmem Äther umkrystallisiert. Es wurde so derselbe bei 123° schmelzende Ester erhalten, der, wie oben beschrieben, aus dem sekundären Oxychlorphosphin erhalten wurde.

I. 0,2188 g gaben 0,4091 CO_2 und 0,2072 H_2O.
0,1663 g „ 17,4 ccm Stickgas bei 14,5° u. 750 mm Druck.
0,1434 g „ 0,0689 $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,2133 g „ 0,3972 CO_2 und 0,2040 H_2O.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
C	50,85	50,99	50,75
H	10,59	10,62	10,70
N	11,86	12,14	—
P	13,14	12,87	—

Das Isobutyloxyphosphazoisobutylamin ist der bestcharakterisierte Körper dieser Reihe. Die *Amylverbindung* $C_5H_{11}N:PO.NHC_5H_{11}$ wird analog der Isobutylverbindung erhalten und ist eine farblose, harzartige Masse, die in Äther fast unlöslich ist. Das *tertiäre Amylamin-N-phosphinoxyd* $(C_5H_{11}NH)_3PO$, das früher noch nicht beschrieben wurde, wird ganz nach der allgemeinen Methode[1]) unter Anwendung von 28 g Isoamylamin und 7,5 g Phosphoroxychlorid dargestellt und bildet eine dicke farblose Flüssigkeit.

0,2612 g gaben 0,5622 CO_2 und 0,2811 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	59,01	58,70
H	11,80	12,08

Äthylsulfophosphazoäthylamin, $C_4H_{11}N_2PS$,
$C_2H_5N{=}PS{-}NHC_2H_5$.

2 g Äthylamin-N-phosphinsulfid werden in einem Kölbchen über freier Flamme erwärmt, wobei das Sulfid zu einer intensiv gelben Flüssigkeit schmilzt, und dann weiter erhitzt, bis das Gewicht des Rückstandes im Kolben 1,5 g beträgt. Die beim Erkalten erhaltene

[1]) Diese Annalen **326**, 177 (1902).

Digitized by Google

strahlig krystallinische Masse wird aus warmem Äther umkrystallisiert.

0,2606 g gaben 0,3020 CO_2 und 0,1748 H_2O.
0,1948 g „ 31,4 ccm Stickgas bei 14° und 762 mm Druck.
0,1553 g „ 0,2394 $BaSO_4$.
0,1661 g „ 0,1211 $Mg_2P_2O_7$.

	Ber.	Gef.
C	32,00	31,62
H	7,33	7,50
N	18,67	18,74
S	21,33	21,18
P	20,60	20,38

Das Äthylsulfophosphazoäthylamin bildet gut ausgebildete glänzende Prismen, schmilzt bei 169° und ist in kaltem Äther fast gar nicht, in heißem leicht löslich. Auch in Alkohol, Chloroform, Benzol löst es sich leicht und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln unverändert aus.

Bestimmung der Molekulargröße nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung:

I. 0,2173 g in 20,0 Benzol gelöst, gab eine Depression von 0,18°.
II. 0,5482 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0,47°.

	Ber.	Gef.	
		I	II
M	150	301,8	295,6

Es ergab sich also die doppelte Molekulargröße. Da jedoch die Bestimmung der Molekulargröße der folgenden Verbindungen nach der Methode der Siedepunktserhöhung in alkoholischer Lösung zu der einfachen Molekulargröße führten, so ist aus den oben angegebenen Gründen auch diese hier als die richtige anzunehmen.

n-Propylsulfophosphazopropylamin, $C_6H_{15}N_2PS$,
$n\text{-}C_3H_7N{=}PS{-}NHC_3H_7$.

Das unter Anwendung von Propylamin-N-phosphinsulfid analog der Äthylverbindung dargestellte Sulfophosphazopropylamin bildet, aus Äther umkrystallisiert,

Digitized by Google

äußerst glänzende kleine Prismen, die bei 152° schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Äthylverbindung.

I. 0,1538 g gaben 0,2272 CO_2 und 0,1181 H_2O.
0,1876 g „ 24,75 ccm Stickgas bei 12° und 769 mm Druck.
0,1682 g „ 0,2180 $BaSO_4$.
0,2370 g „ in 20 ccm Benzol gelöst, eine Depression von 0,17°.

II. 0,4230 g gaben in 11,5 g Alkohol gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0,265°.

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	40,45	40,25	—
H	8,43	8,59	—
N	15,73	15,88	—
S	17,98	17,80	—
M	178	348,6	162,4

Isobutylsulfophosphazoisobutylamin, $C_8H_{19}N_2PS$,

$$C_4H_9N{=}PS{-}NHC_4H_9.$$

Diese Verbindung, die zeitlich von dieser Reihe zuerst dargestellt wurde, erhält man durch Erhitzen von 8 g Isobutylamin-N-phosphinsulfid, das ganz rein und völlig trocken sein muß, bis 2,2 g Isobutylamin übergegangen sind. Der krystallinisch erstarrte Rückstand wird aus warmem Äther umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 33 Proz. der berechneten.

I. 0,2209 g gaben 0,3757 CO_2 und 0,1880 H_2O.
0,2630 g „ 31,7 ccm Stickgas bei 11° und 764 mm Druck.
0,2382 g „ 0,2686 $BaSO_4$ und 0,2382 $Mg_2P_2O_7$.
0,2175 g „ in 13,343 g Benzol gelöst, eine Depression von 0,205°.

II. 0,2854 g „ 0,4858 CO_2 und 0,2416 H_2O.
0,1520 g „ 0,0816 $Mg_2P_2O_7$.
0,1530 g „ 0,1710 $BaSO_4$.
0,3979 g „ in 13,343 Benzol gelöst, eine Depression von 0,395°.

III. 0,4516 g „ in 11,9 Alkohol gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0,22°.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
C	46,60	46,38	46,42	—
H	9,22	9,52	9,40	—
N	13,59	13,89	—	—
P	15,05	14,76	14,99	—
S	15,53	15,48	15,34	—
M	206	398,5	396,0	201,85

Die Isobutylverbindung bildet kleine, glänzende, monokline Prismen, schmilzt bei 150° und löst sich wie die vorhergehenden Verbindungen schwer in kaltem, leicht in warmem Äther.

Isoamylsulfophosphazoamylamin, $C_{10}H_{23}N_2PS$,
$C_5H_{11}N{=}PS{-}NHC_5H_{11}$.

Diese Verbindung wird analog den vorhergehenden unter Anwendung von Isoamylamin-N-phosphinsulfid dargestellt. Sie scheidet sich beim ersten Umkrystallisieren aus Äther mit harzigen Nebenprodukten verunreinigt aus und wird deshalb auf Tontellern abgepreßt. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Äther scheidet sie sich dann völlig rein aus.

0,2256 g gaben 0,4252 CO_2 und 0,2057 H_2O.
0,1480 g „ 13,9 ccm Stickgas bei 13° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	51,28	51,40
H	9,83	10,10
N	11,90	11,30

Das Amylsulfophosphazoamylamin krystallisiert in breiten Nadeln und schmilzt bei 90°. Es löst sich von allen bisher untersuchten Verbindungen dieser Reihe am leichtesten in Äther.

Zweiter Teil.[1])

Die ringförmigen organischen Phosphorstickstoffverbindungen.

Das Allgemeine über diese Körperklasse ist schon in der Einleitung zur ersten und zu dieser zweiten Abhandlung erörtert worden.

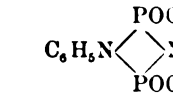
[1]) Erster Teil, diese Annalen **326**, 149 (1902).

Digitized by Google

1. Das Oxyphosphazobenzolchlorid und dessen Derivate;

(untersucht von *S. Nathanson, Emil Kahnemann, S. Danziger* und *J. Hochhut*).

a) *Oxyphosphazobenzolchlorid*, $C_{12}H_{10}O_2N_2P_2Cl_2$.



Diese Verbindung bildet sich neben mehreren anderen Körpern bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Anilin unter bestimmten Bedingungen.

Zur Darstellung verfährt man in folgender Weise: 1 Mol.-Gew. trocknes salzsaures Anilin (43 g) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid (60 g) werden in einem Kolben erhitzt, der mit einem Steigrohr versehen ist, auf welchem ein Chlorcalciumrohr zur Abhaltung von Feuchtigkeit gesetzt wurde. Die Mischung wird im Ölbad zuerst 15 Stunden auf 120° (Außentemperatur) erhitzt, dann erhöht man die Temperatur 24 Stunden lang auf 150° und je 15 Stunden auf 170 und 200°. Die Temperatursteigerungen müssen genau innegehalten und dürfen erst immer vorgenommen werden, wenn ein Entweichen von Salzsäure nicht mehr bemerkbar ist. Die noch heiße Masse wird hierauf vorsichtig in kaltes Wasser gegossen und auf dem Wasserbad ausgekocht. Hierbei zersetzt sich das primär gebildete Anilin-N-oxychlorphosphin $C_6H_5NH.POCl_2$ unter lebhafter Reaktion und man erhält ein weißgrünes, kaum backendes Pulver, das aus dem Oxyphosphazobenzolchlorid und dem in Benzol fast unlöslichen Oxyphosphazobenzolanilid besteht. Dieses Pulver wird getrocknet und am Rückflußkühler mit etwa dem dreifachen Volumen Benzol ausgekocht, die Benzollösung abgegossen und das Ausziehen noch zweimal wiederholt. Aus den vereinigten Auszügen krystallisiert das Oxyphosphazobenzolchlorid in harten, fest an den Wandungen des Gefäßes anhaftenden Krusten,

Digitized by Google

die zerrieben und mit kaltem Alkohol mehrmals gewaschen, ein blendend weißes Pulver liefern, das zur Analyse aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiert wurde.

I.[1]) 0,1746 g gaben 0,2648 CO_2 und 0,0468 H_2O.
0,1216 g „ 8,6 ccm Stickgas bei 15° und 762 mm Druck.
0,3953 g „ 0,3231 AgCl.
0,3953 g „ 0,2523 $Mg_2P_2O_7$.
0,3938 g „ in 23,55 Eisessig gelöst, eine Depression von 0,188°.

II.[2]) 0,2143 g gaben 0,3217 CO_2 und 0,0594 H_2O.
0,2132 g „ 15,35 ccm Stickgas bei 14° u. 746 mm Druck.
0,1838 g „ 0,1496 AgCl.
0,1553 g „ 0,0987 $Mg_2P_2O_7$.
0,4530 g „ in 22,11 Eisessig gelöst, eine Depression von 0,207°.

III. 0,2307 g „ 0,3472 CO_2 und 0,0665 H_2O.
0,1548 g „ 0,1267 AgCl.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
C	41,44	41,36	40,94	41,04
H	2,88	2,97	3,10	3,22
N	8,06	8,30	8,38	—
P	17,86	17,80	17,70	—
Cl	20,46	20,21	20,22	20,24
M	347	346	386	—

Das Oxyphosphazobenzolchlorid bildet, aus Alkohol krystallisiert, kleine farblose glänzende Nadeln, aus einem Gemisch von Chloroform und Äther krystallisiert, schöne weiße Prismen und schmilzt bei 228°. Es ist in Äther nicht, in Chloroform ziemlich leicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig schwer löslich. Das Oxyphosphazobenzolchlorid ist ein sehr beständiger Körper, der selbst von heißer Salzsäure oder Alkalilauge nur wenig verändert wird. Erst beim Erhitzen mit Alkalilauge auf 170° wird es zersetzt.

Nach den Untersuchungen, die ich mit J. Hochhut ausführte, bildet sich das Oxyphosphazobenzolchlorid aus dem zuerst entstehenden primären Anilin-N-oxychlor-

[1]) Analyse von Nathanson.
[2]) Analyse II und III von J. Hochhut.

Digitized by Google

phosphin unter Abspaltung von Salzsäure. Wir erhielten es auch aus dem reinen Anilin-N-oxychlorphosphin, indem 20 g desselben in einem Kölbchen, das mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr versehen war, im Ölbad 15 Stunden auf 150°, dann 15 Stunden auf 180° und zuletzt 20 Stunden auf 210° erhitzt wurden. Der harzige Inhalt des Kolbens wurde mit Wasser auf dem Dampfbad ausgekocht und das hinterbleibende krümelige grünweiße Pulver auf dem Filter zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge ausgelaugt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Salzsäure einen weißen Niederschlag, der als die sekundäre Anilin-N-phosphinsäure $(C_6H_5NH)_2PO.OH$ erkannt wurde. Der Rückstand auf dem Filter wurde nach dem Trocknen mit wasserfreiem Benzol mehrmals ausgekocht. Aus dieser Lösung krystallisierte das Oxyphosphazobenzolchlorid aus und wurde durch Umkrystallisieren, wie oben angegeben, rein erhalten. Ungelöst blieb als Hauptprodukt der Zersetzung des primären Anilin-N-oxychlorphosphins, neben harzigen Produkten, Oxyphosphazobenzolanilid $(C_6H_5N)_2(PONHC_6H_5)_2$ zurück. Es waren also drei Körper, das Oxyphosphazobenzolchlorid, dessen Anilid und sekundäres Anilin-N-oxychlorphosphin durch Zersetzung der genannten primären Verbindung entstanden. Die Reaktion geht daher augenscheinlich nach den Gleichungen vor sich:

$$2\,C_6H_5NHPOCl_2 = (C_6H_5N)_2(POCl)_2 + 2\,HCl,$$
$$2\,C_6H_5NHPOCl_2 = (C_6H_5NH)_2POCl + POCl_3,$$
$$(C_6H_5N)_2(POCl)_2 + 2\,C_6H_5NHPOCl_2 = (C_6H_5N)_2(PONHC_6H_5)_2 + 2\,POCl_3.$$

Die Bildung von Phosphoroxychlorid konnte direkt nachgewiesen werden.

Phenolderivate des Oxyphosphazobenzolchlorids.

Die Darstellung der *einfachen Phenolverbindung* $(C_6H_5N)_2(PO.OC_6H_5)_2$ gelang nicht. Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. des Chlorides in wasserfreies Benzol, in dem 2 Mol.-Gew. Phenolnatrium suspendiert waren, entstand

Digitized by Google

der Phenylester der primären Anilin-N-phosphinsäure[1]) $C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2$ entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5N\begin{cases}POCl + 2C_6H_5ONa\\ >NC_6H_5\\ POCl + 2C_6H_5OH\end{cases} = 2C_6H_5NHPO(OC_6H_5)_2 + 2NaCl.$$

Der so erhaltene Ester zeigte den richtigen Schmelzpunkt 129° und den entsprechenden Gehalt an Stickstoff (ber. 3,92 Proz., gef. 4,27 Proz). Wurde dagegen in eine Lösung des Oxyphosphazobenzolchlorids in Benzol Phenolnatrium in kleinen Portionen eingetragen, so daß ersteres in Überschuß vorhanden war, so krystallisierte aus dem Filtrat vom Chlornatrium eine Verbindung aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren der Formel $(C_6H_5N)_2$. $(POOC_6H_5)_2 + C_6H_5OH$ entsprach.

0,1327 g gaben 0,3139 CO_2 und 0,0579 H_2O.
0,1728 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 11° und 759 mm Druck.

	Ber. f. $C_{30}H_{26}N_2P_2O_5$	Gef.
C	64,75	64,51
H	4,68	4,84
N	5,03	5,31

Die Verbindung bildet kleine seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 185° und ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich. Sie ist ein Derivat der in der Einleitung erwähnten Imidodiphosphinsäure $NH\begin{cases}PO(OH)_2\\ PO(OH)_2\end{cases}$ und entsteht, indem in dem Oxyphosphazobenzolchlorid die Chloratome durch den Phenolrest ersetzt werden und dann der Ring halbseitig gesprengt wird:

$$C_6H_5N\begin{cases}POCl\\ >NC_6H_5\\ POCl\end{cases} + 2C_6H_5ONa = C_6H_5N\begin{cases}POOC_6H_5\\ >NC_6H_5\\ POOC_6H_5\end{cases} + 2NaCl,$$

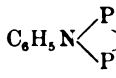
$$C_6H_5N\begin{cases}POOC_6H_5\\ >NC_6H_5\\ POOC_6H_5\end{cases} + C_6H_5OH = C_6H_5N\begin{cases}PO(OC_6H_5)_2\\ PO\begin{cases}NHC_6H_5\\ OC_6H_5\end{cases}\end{cases}$$

Während also der Phenolester des Oxyphosphazobenzolchlorides leicht aufgesprengt wird, sind die Aminoderivate desselben sehr beständig.

[1]) Diese Annalen **326**, 224 (1902).

Digitized by Google

Oxyphosphazobenzolanilid, $C_{24}H_{22}N_4P_2O_2$,



Diese schon früher beschriebene Verbindung[1]) entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf das Oxyphosphazobenzolchlorid, indem man 1 Mol.-Gew. desselben und 2 Mol.-Gew. salzsaures Anilin mit so viel wasserfreiem Xylol mischt, daß ein dicker Brei entsteht und diesen am Steigrohr im Ölbad zuerst auf 150° und dann auf 180° erhitzt, bis das Ganze in eine weiße krümelige Masse verwandelt ist. Das Xylol wird dann durch Erhitzen mit Wasser verjagt und das hinterbleibende weiße Pulver mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Das Oxyphosphazobenzolanilid bildet ein sandartiges Pulver und hatte den richtigen, früher festgestellten Schmelzp. 357°. Wie schon in der ersten Abhandlung angegeben, entsteht diese Verbindung durch Erhitzen des Trianilin-N-phosphinoxydes $(C_6H_5NH)_3PO$ oder des Dianilin-N-chlorphosphins, indem in ersterem Fall, wie schon oben angeführt, Anilin, im letzten Salzsäure abgespalten wird:

$$2(C_6H_5NH)_2POCl = (C_6H_5N)_2(PONHC_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Dargestellt wird es am besten nach der von Michaelis und Silberstein angegebenen Methode durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsauren Anilins mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid unter Zusatz von etwas Xylol. Es entsteht hierbei zuerst das primäre Anilin-N-oxychlorphosphin, das sich dann mit dem zweiten Mol.-Gew. salzsauren Anilins nach der allgemeinen Reaktion umsetzt:

$C_6H_5NH_2, HCl + POCl_3 = C_6H_5NH.POCl_2 + 2HCl,$

$2C_6H_5NHPOCl_2 + 2C_6H_5NH_2, HCl = (C_6H_5N)_2(PONHC_6H_5)_2 + 6HCl.$

Das Oxyphosphazobenzolanilid ist ein in allen Lösungsmitteln fast unlöslicher Körper, von dessen schon beschriebenen Eigenschaften ich hier nur hervorhebe,

[1]) Michaelis und Silberstein, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 716 (1896).

Digitized by Google

daß es beim Eintragen in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat oder beim Erhitzen mit Phenol in Derivate der oben angeführten Imidophosphinsäure übergeht, indem der Ring, wie bei dem Oxyphosphazobenzolchlorid, nur halb gesprengt wird:

$$C_6H_5N\begin{cases}PONHC_6H_5\\ \quad >NC_6H_5\\ PONHC_6H_5\end{cases} + C_6H_5OH = C_6H_5N\begin{cases}PO\begin{cases}NHC_6H_5\\ OC_6H_5\end{cases}\\ PO(NHC_6H_5)_2\end{cases}.$$

Bei höherer Temperatur wird dagegen der Ring durch das Phenol doppelseitig gespalten und es entsteht der Phenylester der Dianilin-N-phosphinsäure

$$C_6H_5N\begin{cases}PONHC_6H_5\\ \quad >NC_6H_5\\ PONHC_6H_5\end{cases} + 2C_6H_5OH = 2(C_6H_5NH)_2PO.OC_6H_5.$$

Durch Erhitzen mit Anilin bildet sich das Trianilin-N-phosphinoxyd (Phosphorsäuretrianilid):

$$(C_6H_5N)_2(PONHC_6H_5)_2 + 2NH_2C_6H_5 = 2PO(NHC_6H_5)_3.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Erhitzen des Oxyphosphazobenzolanilids mit Wasser, Alkohol oder verdünnter Natronlauge im Einschmelzrohr auf 150°:

$$(C_6H_5N)_2(PONHC_6H_5)_2 + 2H_2O = (C_6H_5NH)_3PO + H_3PO_4 + NH_2C_6H_5.$$

Hierbei bemerke ich berichtigend, daß die von Silberstein beschriebene Verbindung $(C_6H_5NH)_3P(OH)_2$ nach den Untersuchungen von J. Hochhut nicht existiert. Es bildet sich immer nur das bei 212° schmelzende Trianilin-N-oxyphosphinoxyd.

Oxyphosphazobenzolpiperidid,[1]) $C_{22}H_{30}N_4P_2O_2$,

$$C_6H_5N\begin{cases}PONC_5H_{10}\\ \quad >NC_6H_5\\ PONC_5H_{10}\end{cases}.$$

Das Piperidid läßt sich, wie das Anilid, entweder aus dem Oxyphosphazobenzolchlorid oder aus dem primären Piperidin-N-oxychlorphosphin und salzsaurem Anilin nach der allgemeinen Reaktion darstellen.

Vermittelst des Oxyphosphazobenzolchlorids erhält man es, indem man 1 Mol.-Gew. desselben mit 2 Mol.-Gew.

[1]) Untersucht von Emil Kahnemann.

Digitized by Google

salzsauren Piperidins und etwas Xylol 24 Stunden auf 150° und dann 30 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert aus der Xylollösung das Piperidid aus, das aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert wird.

0,1108 g gaben 12 ccm Stickgas bei 12° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	12,61	12,80

Bequemer wird die Verbindung dargestellt, indem man 1 Mol.-Gew. reines trocknes salzsaures Anilin mit 1 Mol.-Gew. des primären Piperidin-N-oxychlorphosphins und so viel Xylol, daß die Masse dickflüssig wird, zuerst auf 120°, dann auf 180° erhitzt. Das erhaltene Produkt wird durch Kochen mit Wasser vom Xylol und etwa unverändertem salzsauren Anilin befreit, dann mit Äther ausgezogen und zuletzt in Alkohol gelöst. Die aus dieser Lösung auskrystallisierte Oxyphosphazoverbindung wurde zur Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2850 g gaben 0,6180 CO_2 und 0,1800 H_2O.
0,3965 g „ 0,1945 $Mg_2P_2O_7$.
0,2495 g „ 27 ccm Stickgas bei 10° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	59,46	59,18
H	6,76	7,01
P	13,96	13,69
N	12,61	13,06

Man erhält etwa 25 Proz. der theoretischen Ausbeute.

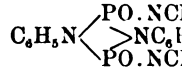
Das Oxyphosphazobenzolpiperidid krystallisiert in großen rhombischen Tafeln und schmilzt bei 223°. Es unterscheidet sich dadurch von dem Oxyphosphazobenzolanilid vorteilhaft, daß es in Alkohol und in kaltem Eisessig unverändert löslich ist. Unter Anwendung letzterer Substanz als Lösungsmittel ließ sich daher die Molekulargröße nach der Methode der Gefrierpunktsdepression bestimmen.

I. 0,4410 g, in 33,652 Eisessig gelöst, gaben eine Depression von 0,12°.
II. 1,1355 g, in 33,652 Eisessig gelöst, gaben eine Depression von 0,30°.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.	
		I	II
Mol.-Gew.	444	425	458

Oxyphosphazobenzolmethylanilid[1]), $C_{26}H_{26}N_4P_2O_2$,



Die Verbindung wird in ganz entsprechender Weise wie die vorhergehende durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin, $C_6H_5N.CH_3.POCl_2$, mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin unter Zusatz von Xylol zuerst auf dem Wasserbade, dann auf 120° und zuletzt auf 180° dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Äther, dann mit Wasser gewaschen und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,2960 g gaben 0,6850 CO_2.[2])
0,2260 g „ 22 ccm Stickgas bei 11° und 762 mm Druck.
0,1655 g „ 0,0740 $Mg_2P_2O_7$.
0,4080 g „ in 29,726 Eisessig gelöst, eine Depression von 0,11°.

	Ber.	Gef.
C	63,92	63,10
N	11,47	11,63
P	12,70	12,44
Mol.-Gew.	486	488

Das Oxyphosphazobenzolmethylanilid bildet rein weiße glänzende Nadeln und schmilzt bei 234°. Es löst sich leicht in kaltem Eisessig, aus dem es auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ausfällt. In siedendem Alkohol ist es mäßig leicht, in kaltem Alkohol, sowie in Äther unlöslich. Die Verbindung entsteht auch durch Erhitzen des Monomethylanilindianilinphosphinoxydes unter Abspaltungvon Anilin.

$2C_6H_5NCH_3.PO(NHC_6H_5)_2 = (C_6H_5N)_2(PONCH_3C_6H_5)_2 + 2NH_2C_6H_5$.

[1]) Untersucht von Sigismund Danziger.
[2]) Nach Messinger durch Oxydation mit CrO_3 auf nassem Wege bestimmt.

Digitized by Google

Oxyphosphazo-p-toluoltoluidchlorid, $C_{21}H_{22}N_2P_2O_2Cl$,

$$CH_3C_6H_4N\begin{cases}POCl\\ >NC_6H_4CH_3\\ PONHC_6H_4CH_3\end{cases}.$$

Diese Verbindung, welche den Übergang von dem Oxyphosphazochlorid zu den -aniliden bildet, entstand bei dem Versuch zur Darstellung des Oxyphosphazoparatoluolchlorides. 30 g trocknes, gepulvertes, salzsaures Paratoluidin und 38 g Phosphoroxychlorid wurden, wie oben angegeben, unter Zusatz von etwas Xylol erhitzt und zwar zuerst auf dem Wasserbade, darauf im Ölbade mit langsamer Steigerung auf 180° und zuletzt 24 Stunden auf 230°. Die so erhaltene, viel harzige Substanzen enthaltende Masse wurde zuerst mit Wasser gekocht, um das Xylol zu entfernen, und dann mit Benzol ausgezogen, wie bei dem Oxyphosphazobenzolchlorid angegeben. Das erhaltene Chlorid wurde zur Analyse nochmals aus Benzol umkrystallisiert.

0,1488 g gaben 0,3093 CO_2 und 0,0698 H_2O.
0,1641 g „ 0,0541 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	56,56	56,68
H	4,93	5,20
Cl	7,97	8,10

Die Verbindung bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 336° und ist in Benzol und in Alkohol löslich, jedoch bedeutend schwerer als das Oxyphosphazobenzolchlorid.

Oxyphosphazotoluoltoluid, $C_{28}H_{30}N_4P_2O_2$,

$$CH_3.C_6H_4N\begin{cases}PONHC_6H_4CH_3\\ >NC_6H_4CH_3\\ PONHC_6H_4CH_3\end{cases}.$$

Die p- und o-Verbindungen sind bereits früher von Michaelis und Silberstein[1]) beschrieben. Die p-Verbindung bildet ein sandartiges, dem Anilid ähnliches Pulver und schmilzt bei 328°, die o-Verbindung kleine schillernde, schuppenförmige Krystalle vom

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 725 (1896).

Digitized by Google

Schmelzp. 309°. Auch ein Monobromderivat der p-Verbindung ist dargestellt.

Oxyphosphazotoluolpiperidid, $C_{24}H_{34}N_4P_2O_2$,

$$CH_3C_6H_4N\begin{cases}PONC_5H_{10}\\ \\ PONC_5H_{10}\end{cases}>NC_6H_4CH_3.$$

Die o- und p-Verbindung werden ganz analog dem Oxyphosphazobenzolpiperidid durch Erhitzen des Piperidin-N-oxychlorphosphins mit salzsaurem o- oder p-Toluidin erhalten, nur muß man das Gemisch zuerst 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzen und dann die Temperatur sehr allmählich im Ölbad auf 180° steigern. Das mit Äther gewaschene Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Die *o-Verbindung* krystallisiert in kleinen, glänzenden, rhombischen Oktaedern, schmilzt bei 195° und ist nur in Alkohol und in Eisessig löslich.

I. 0,2160 g gaben 0,4820 CO_2 und 0,1470 H_2O.
0,2275 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 12° u. 760 mm Druck.
0,2000 g „ 0,0945 $Mg_2P_2O_7$.
0,3815 g „ in 32,897 Eisessig gelöst, eine Depression von 0,1°.

II. 0,9590 g gaben, in 32,897 Eisessig gelöst, eine Depression von 0,25°.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
C	61,02	60,85	—
H	7,20	7,56	—
N	11,86	11,74	—
P	13,14	13,00	—
Mol.-Gew.	476	452	454

Die Verbindung läßt sich auch durch Erhitzen des Diorthotoluidinpiperidin-N-phosphinoxyds, $(CH_3C_6H_4NH)_2PO.NC_5H_{10}$, unter Abspaltung von o-Toluidin darstellen.

Die *p-Verbindung* wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol in kleinen glänzenden, schuppenförmigen Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 294° und löst sich gleichfalls nur in Alkohol und in Eisessig.

Digitized by Google

Oxyphosphazotoluolmethylanilid, $C_{28}H_{30}N_4P_2O_2$,

$$CH_3C_6H_4N\begin{cases}PO.NCH_3.C_6H_5\\ \quad >NC_6H_4CH_3\\ PO.NCH_3.C_6H_5\end{cases}.$$

Diese mit den Oxyphosphazotoluoltoluiden isomeren Verbindungen werden durch Erhitzen des Methylanilin-N-oxychlorphosphins mit salzsaurem o- oder p-Toluidin unter Zusatz von Xylol wie das entsprechende Oxyphosphazobenzolanilid erhalten. Auch hier ist es nötig, die Masse zuerst 12 Stunden auf dem Wasserbade und dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur im Ölbade auf 180° zu erhitzen.

Die o-Verbindung krystallisiert in schwach gelb gefärbten Blättchen und schmilzt bei 191°, die p-Verbindung krystallisiert in schönen, rein weißen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 251°.

0,1175 g der o-Verbindung gaben 11 ccm Stickgas bei 9° und 757 mm Druck.

0,1287 g der o-Verbindung gaben 0,0565 $Mg_2P_2O_7$.

0,5790 g der o-Verbindung gaben, in 26,712 Eisessig gelöst, eine Depression von 0,17°.

0,2662 g der p-Verbindung gaben 23,2 ccm Stickgas bei 10° und 770 mm Druck.

0,3980 g der p-Verbindung gaben, in 31,753 Eisessig gelöst, eine Depression von 0,1°.

	Ber.	Gef.	
		o-Verb.	p-Verb.
N	10,80	11,20	10,76
P	12,00	12,24	—
Mol.-Gew.	516	497	488

2. Das Oxyphosphazobenzol, dessen Homologe und Derivate;

(bearbeitet von *Bernhard von Gaza*[1]) und *Walter Rehse*[2]).

Ebenso wie die vorher beschriebenen Verbindungen in ihren einfachsten Formeln den Diazoamidoverbindungen,

[1]) Über Oxyphosphazoverbindungen der aromatischen Reihe. Inaug.-Dissert. Rostock 1910.

[2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1898.

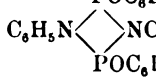
Digitized by Google

so würden diese Körper den Azoverbindungen entsprechen, in denen 1 Atom Stickstoff durch den Phosphorylrest PO ersetzt ist.

$C_6H_5N{=}NC_6H_5$ Azobenzol $C_6H_5N{=}POC_6H_5$. Oxyphosphazobenzol

Sie haben aber sämtlich die doppelte Molekulargröße und daher ringförmige Konstitution. Man erhält sie, wie schon oben angeführt, nach einer allgemeinen Reaktion durch Einwirkung der Oxychloride der aromatischen Phosphinsäuren auf die salzsauren aromatischen Amine. Es wurden am eingehendsten das Oxyphosphazobenzol und das Tolyloxyphosphazobenzol untersucht.

Oxyphosphazobenzol, $C_{24}H_{20}N_2P_2O_2$,



Zur Darstellung dieser Verbindung werden gleiche Molekulargewichte staubtrocknes, salzsaures Anilin und Phenyloxychlorphosphin $C_6H_5POCl_2$ (letzteres in geringem Überschuß) mit so viel wasserfreiem Steinkohlenteerxylol gemischt, daß eine homogene Masse entsteht, und dieses Gemisch an einem Rückflußkühler, der oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, drei Tage im Ölbade erhitzt. Den ersten Tag erhitzt man auf 120°, den zweiten Tag allmählich steigend bis auf 150° und den dritten Tag auf 200°. Unter reichlicher Salzsäureentwicklung, die bis zum Ende der Reaktion anhält, schmilzt das Gemisch bei 150° zu einer dunklen Flüssigkeit, aus der sich gewöhnlich schon am zweiten Tage ein fester Körper ausscheidet. Am Ende des dritten Tages ist dann der ganze Kolbeninhalt fest geworden und besteht, neben geringen Mengen harziger Nebenprodukte, fast schon aus reinem Oxyphosphazobenzol. Man erhält die Verbindung daher fast rein, indem man den gepulverten Kolbeninhalt zur Entfernung von etwa noch anhaftendem Phenyloxychlorphosphin und den genannten harzigen Substanzen mit wasserfreiem Äther sorgfältig auswäscht.

Digitized by Google

Die Menge des als Verteilungsmittel dienenden Xylols ist wesentlich, ohne diesen Zusatz bildet sich hauptsächlich das Chlorid $C_6H_5PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\Cl\end{matrix}$. Man wendet zweckmäßig 10 g Xylol auf 40 g Phenyloxychlorphosphin an. Ein Überschuß von Xylol verlängert die Dauer der Reaktion und vermindert die Ausbeute. Ferner ist es wesentlich, daß das angewandte Oxychlorphosphin frei von Chlorphosphin ist. Ist letzteres in größerer Menge als in Spuren vorhanden, so erhält man wohl ein festes Reaktionsprodukt, aber ein in Benzol leicht lösliches, das nicht krystallisiert. Da man vorhandenes Chlorphosphin durch fraktionierte Destillation nur schwer entfernen kann, muß man bei der Darstellung des Oxychlorphosphins dafür sorgen, daß demselben kein Chlorphosphin anhaftet. Man leitet zu dem Chlorphosphin so lange unter Abkühlung mit Eiswasser Chlor, bis eine feste, von überschüssigem Chlor *gelbe* Masse entstanden ist, arbeitet diese mit einem Glasstabe gut durch und leitet aufs neue Chlor ein. Nachdem man dies einigemal wiederholt hat, verschließt man den Kolben, der das Tetrachlorphosphin, gefüllt mit überschüssigem Chlor, enthält, mit einem gut schließenden Stopfen und überläßt das Ganze 12 Stunden sich selbst. Der Kolbeninhalt muß dann noch deutlich und stark nach Chlor riechen, andernfalls leitet man nochmals Chlor ein. Zuletzt leitet man zu dem Tetrachlorphosphin getrocknetes Schwefeldioxyd, bis das Ganze zu einem Gemisch von Thionylchlorid und Oxychlorphosphin zerflossen ist. Durch Destillation erhält man dann leicht das bei 258° siedende Phenyloxychlorphosphin oder ganz analog das bei 285° siedende p-Tolyloxychlorphosphin. Zur Prüfung derselben auf ihre Reinheit gibt man etwas des Oxychlorphosphins in ein teilweise mit Wasser gefülltes Reagensglas und erwärmt bis zur völligen Lösung. Dann gibt man Quecksilberchloridlösung hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Entsteht hierbei eine starke Trübung oder gar ein Niederschlag, so muß man das Oxy-

Digitized by Google

chlorphosphin nochmals mit Chlor und dann mit Schwefeldioxyd behandeln.

Um das Oxyphosphazobenzol rein zu erhalten, wird es entweder in heißem, reinem (alkoholfreiem) Chloroform gelöst und diese Lösung nach dem Erkalten mit Äther versetzt oder besser aus heißem, völlig trocknem Benzol umkrystallisiert. Bei der ersten Methode wird der nach Ätherzusatz ausgeschiedene Körper sogleich abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet, bei der zweiten Methode das Oxyphosphazobenzol in einem kleinen, ganz trocknen Rundkolben mit nicht zu viel über Natrium und dann über Phosphorpentoxyd destilliertem Benzol am Rückflußkühler, der oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in schönen Prismen.

Zur Analyse muß man das Oxyphosphazobenzol mit viel pulverförmigem Kupferoxyd mischen und lange erhitzen, da dasselbe schwer verbrennlich ist. Analyse I wurde mit Substanz ausgeführt, die aus Chloroform und Äther, Analyse II und III mit Substanz, die aus Benzol umkrystallisiert war.

I. 0,1860 g gaben 0,4545 CO_2 und 0,0869 H_2O.
0,1830 g „ 10,6 ccm Stickgas bei 17° u. 765 mm Druck.
0,2531 g „ 0,1298 $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,1834 g „ 0,4520 CO_2 und 0,0860 H_2O.
III. 0,4110 g „ 1,0030 CO_2 „ 0,1820 H_2O.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
C	66,97	66,46	67,21	66,55
H	4,65	5,21	4,24	4,99
N	6,51	6,63	—	—
P	14,42	14,27	—	—

Die Molekulargröße des Oxyphosphazobenzols konnte durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann nicht bestimmt werden, da die Verbindung durch Eisessig verändert wird und sich in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln zu schwer löst. Nach der Methode von Landsberger durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung in

Digitized by Google

wasserfreiem Chloroform ergab sich das Molekulargewicht zu 426 und 433, während die Formel $(C_6H_5)_4N_2P_2O_2$ 430 verlangt.

Das Oxyphosphazobenzol bildet, nicht umkrystallisiert, ein schwach gelb gefärbtes, sandartiges, krystallinisches Pulver, aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert, weiße oder durchsichtige Prismen und schmilzt bei 290°. Es ist im luftverdünnten Raum bei hoher Temperatur (über 360°) unzersetzt flüchtig. In reinem, heißem Chloroform ist es ziemlich leicht, in heißem, trocknem Benzol schwerer, in Äther und Petroläther nicht löslich. Von Wasser wird es in trocknem Zustand nur sehr langsam verändert, in Lösung ist es aber gegen die geringste Menge von Feuchtigkeit sehr empfindlich. Erhitzt man z. B. das Oxyphosphazobenzol mit gewöhnlichem, etwas Feuchtigkeit enthaltendem Benzol, so löst es sich darin zwar klar auf, aber beim Erkalten scheidet sich ein pulverförmiger Körper aus, der bei 180—190°, also gegen 100° niedriger schmilzt[1]) als die reine Verbindung. Derselbe besteht, wie wir unten sehen werden, aus einem Gemisch einer substituierten Imidodiphosphinsäure und der Anilidophenylphosphinsäure.

Das Oxyphosphazobenzol läßt sich auch durch trockne Destillation des Phenylphosphinsäuredianilides erhalten, das wie früher angegeben[2]), durch Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Phenyloxychlorphosphin dargestellt wird. Bei der Destillation dieser Verbindung unter 20 mm Druck ging zuerst bei niederer Temperatur ein hellgelbes Öl über, das sich als Anilin erwies, und dann bei starkem Erhitzen ein sehr dickes, in der Vorlage bald erstarrendes Öl, das nach dem Abwaschen mit Äther und Umkrystallisieren aus trocknem

---

[1]) Diesen Körper hat offenbar Hr. Werbeck bei den ersten Untersuchungen über die Einwirkung von Phenyloxychlorphosphin auf salzsaures Anilin in Händen gehabt. (Inaug. Dissert. Rostock 1896.)

[2]) Diese Annalen 293, 215 (1996).

Digitized by Google

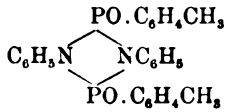
Benzol reines, bei 290° schmelzendes Oxyphosphazobenzol lieferte:

0,1900 g gaben 0,4649 CO_2 und 0,0795 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	66,97	66,73
H	4,65	4,68

Diese Methode ist zur raschen Darstellung kleiner Mengen des Oxyphosphazobenzols sehr geeignet.

p-Tolyloxyphosphazobenzol, $C_{26}H_{24}N_2P_2O_2$,



Dieser Körper wurde zuerst von allen Verbindungen dieser Reihe in vollkommen reinem Zustand von Walter Rehse dargestellt und genau untersucht.

Die Darstellung desselben erfolgt ganz analog der des Oxyphosphazobenzols unter Anwendung von trocknem, salzsaurem Anilin und reinem Tolyloxychlorphosphin, das ganz frei von Tolylchlorphosphin sein muß. Es wird aus trocknem, siedendem Benzol umkrystallisiert.

I. 0,4010 g gaben 0,9950 CO_2 und 0,2110 H_2O.
0,1917 g „ 9,7 ccm Stickgas bei 16° und 764 mm.
0,2569 g „ 0,1227 $Mg_2P_2O_7$.
0,3688 g „ in 14,4 g Chloroform gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0,215°.[1])

II. 0,2633 g gaben 0,6549 CO_2.[2])
0,3727 g „ in 12,2 g Chloroform gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0,260°.[1])

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	68,12	67,65	67,83
H	5,25	5,89	—
N	6,11	5,93	—
P	13,53	13,31	—
Mol.-Gew.	458	436	430

[1]) Nach Bestimmungen von J. Hochshut.
[2]) Analyse auf nassem Wege nach Messinger mit CrO_3.

Digitized by Google

Das Tolyloxyphosphazobenzol krystallisiert in kleinen Tafeln, schmilzt bei 273° und löst sich ziemlich leicht in heißem Benzol und Xylol, noch leichter in Chloroform, nicht in Äther und Petroläther. Es ist im luftverdünnten Raum bei hoher Temperatur unzersetzt destillierbar, schmilzt dann aber bei 280°.

0,1018 g der destillierten Substanz gaben 0,2533 CO_2 und 0,0550 H_2O.

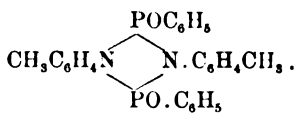
	Ber.	Gef.
C	68,12	67,86
H	5,25	5,49

Es ist im allgemeinen gegen Reagenzien beständiger als das Oxyphosphazobenzol.

Die Homologen des Oxyphosphazobenzols.

Nach denselben Methoden, die zur Darstellung des Oxyphosphazobenzols und des Tolyloxyphosphazobenzols angewandt wurden, lassen sich auch weitere Glieder dieser Reihe darstellen, die den beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich sind.

Das mit dem Tolyloxyphosphazobenzol isomere *p-Phenyloxyphosphazotoluol*



wurde durch Erhitzen einer Mischung von salzsaurem p-Toluidin und Phenyloxychlorphosphin unter Zusatz von Xylol zuerst auf dem Wasserbade, dann im Ölbad langsam steigend bis 200° erhalten. Das Reaktionsprodukt wird mit heißem Benzol ausgewaschen, in trocknem Chloroform gelöst und die Lösung mit Äther gefällt.

0,3386 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 17° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	6,11	5,91

Das p-Phenyloxyphosphazotoluol bildet ein weißes krystallinisches Pulver, schmilzt bei 380° und löst sich leicht in Chloroform, schwer auch in heißem Benzol. Bei der

Digitized by Google

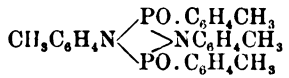
Darstellung muß man sehr vorsichtig mit der Steigerung der Temperatur sein. Bei zu raschem Erhitzen wurde einmal statt der Oxyphosphazoverbindung das Ditoluid der Phenylphosphinsäure $C_6H_5PO(NHC_7H_7)_2$ erhalten, (Schmelzp. 220°) identisch mit der Verbindung, die schon früher von Junker durch Einwirkung von 4 Mol. p-Toluidin auf 1 Mol.-Gew. Phenyloxychlorphosphin erhalten war.

Die entsprechende *o-Verbindung*, $(CH_3C_6H_4N)_2(POC_6H_5)_2$, unter Anwendung von o-Toluidin dargestellt, schmilzt bei 291°.

0,1801 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 15° und 772 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	6,11	6,18

Das *p-Oxyphosphazotoluol*



wurde sowohl durch Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit p-Tolyoxychlorphosphin (Rehse) als auch durch Destillation des Ditoluids der p-Tolylphosphinsäure, $CH_3C_6H_4PO(NHC_7H_7)_2$, unter 20 mm Druck (v. Gaza) erhalten.

I. 0,3970 g gaben 0,9980 CO_2 und 0,2310 H_2O.
0,2381 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 16° u. 754 mm Druck.
0,3658 g „ 0,1667 $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,2573 g „ 0,6327 CO_2 (nach Messinger).

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	69,13	68,56	68,68
H	6,00	6,52	—
N	5,76	5,92	—
P	12,75	12,74	—

Das p-Oxyphosphazotoluol bildet ein weißes krystallinisches Pulver und schmilzt bei 312°.

Die entsprechende *o-Verbindung*, unter Anwendung von salzsaurem o-Toluidin und p-Tolyloxychlorphosphin erhalten, bildet sich schwieriger und wird durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther rein erhalten.

Digitized by Google

0,1316 g gaben 6.8 ccm Stickgas bei 23° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	5,76	5,88

Sie schmilzt bei 262° und ist in Benzol viel leichter löslich als die vorhergehende Verbindung.

Auch ein *Phenyloxyphosphazopseudocumol*, $[(CH_3)_3 . C_6H_2N]_2(POC_6H_5)_2$ wurde unter Anwendung von salzsaurem Pseudocumidin und Phenyloxychlorphosphin erhalten und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt.

0,3401 g gaben 0,8680 CO_2 und 0,1970 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	70,00	69,60
H	6,22	6,48

Es bildet kleine weiße Prismen und schmilzt bei 280°.

Verhalten der beschriebenen Oxyphosphazoverbindungen

a) *gegen die primären aromatischen Amine und gegen Piperidin.*

Oxyphosphazobenzol wurde mit einem Überschuß von Anilin einerseits, mit einem solchen von Paratoluidin andererseits im Ölbad auf 130—150° erhitzt, das erhaltene halbfeste Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Amins behandelt und der Rückstand aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Unter Anwendung von Anilin wurden so weiße verfilzte Nadeln erhalten, die bei 211° schmolzen und sich als das zuerst von Junker[1]) dargestellte Dianilid der Phenylphosphinsäure ergaben.

0,2220 g gaben 17,7 ccm Stickgas bei 21° und 752 mm Druck

	Ber.	Gef.
N	9,09	8,98

Unter Anwendung von *p-Toluidin* wurde in gleicher Weise die gemischte Verbindung $C_6H_5PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_7H_7\end{matrix}$ erhalten.

0,1950 g gaben 14,9 ccm Stickgas bei 15° und 742 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	8,69	8,67

[1]) Diese Annalen 293, 215 (1896).

Digitized by Google

Die Verbindung krystallisiert wie das Anilid in Nadeln und schmilzt bei 200°.

Das Oxyphosphazobenzol addiert also unter Aufsprengung des Ringes leicht 2 Mol. primäres Amin:

$$C_6H_5N\begin{<}POC_6H_5\\ NC_6H_5\\ POC_6H_5\end{>} + 2C_6H_5NH_2 = 2C_6H_5PO{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix},$$

$$C_6H_5N\begin{<}POC_6H_5\\ NC_6H_5\\ POC_6H_5\end{>} + 2C_7H_7NH_2 = 2C_6H_5PO{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NHC_7H_7\end{matrix}.$$

In gleicher Weise verhalten sich alle übrigen Oxyphosphazoverbindungen dieser Reihe. Das Tolyloxyphosphazobenzol gab dementsprechend beim Erhitzen mit Anilin das *Anilid der p-Tolylphosphinsäure* $CH_3C_6H_4PO(NHC_6H_5)_2$.

0,1403 g gaben 10,3 ccm Stickgas bei 8° und 755 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	8,69	8,82

Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose kleine Nadeln und schmilzt bei 209°.

Das p-Oxyphosphazotoluol liefert mit Anilin das gemischte *Anilidtoluid der p-Tolylphosphinsäure*

$$CH_3C_6H_4PO{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NHC_7H_7\end{matrix},$$

das ebenfalls weiße Nadeln bildet und bei 221° schmilzt.

0,1860 g gaben 13 ccm Stickgas bei 15° und 755 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	8,33	8,13

Mit p-Toluidin bildete dieselbe Oxyphosphazoverbindung das *Toluid der Tolylphosphinsäure*, $CH_3C_6H_4PO(NC_7H_7)_2$, das bei 237° schmilzt.

In ähnlicher Weise, doch weniger leicht wie die angegebenen aromatischen primären Amine wirkt auch das Piperidin auf die Oxyphosphazoverbindungen ein. Oxyphosphazobenzol kann man mit Piperidin bis zum Sieden des letzteren erhitzen, ohne daß es verändert oder gelöst wird. Erhitzt man aber beide Substanzen 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 150°, so erhält man eine gleich-

Digitized by Google

förmige dickliche Masse. Diese wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Es schieden sich dann weiße Nadeln aus, die mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieselben ergaben sich als das gemischte *Piperididanilid der Phenylphosphinsäure* $C_6H_5PO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_5H_{10}\end{matrix}$.

0,1410 g gaben 11,6 ccm Stickgas bei 15° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	9,33	9,58

Dasselbe bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 212°. Es findet also auch hier eine einfache Addition des Piperidins an das Oxyphosphazobenzol statt.

$$(C_6H_5N)_2(C_6H_5PO)_2 + 2C_5H_{10}NH = 2C_6H_5PO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_5H_{10}\end{matrix}.$$

b) *gegen Wasser, wäßriges Alkali, Alkohol und Essigsäure.*

Oxyphosphazobenzol ist wie schon angegeben in Lösung sehr empfindlich gegen Wasser. Versucht man die Verbindung aus gewöhnlichem, nicht besonders getrocknetem Benzol umzukrystallisieren, so scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten ein krystallinischer Körper aus, der unscharf gegen 190° schmilzt. Aus der Mutterlauge scheiden sich weitere Mengen eines ähnlichen Körpers von noch niedrigerem Schmelzpunkt bis zu 150° ab. In ammoniakalischem Wasser lösen sich alle diese Substanzen leicht auf, sind also saurer Natur. Der Analyse entsprechend und nach Analogie der beständigen Derivate des Tolyloxyphosphazobenzols ist die bei 190° schmelzende Verbindung wesentlich ein Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_2P_2O_3$, der durch Aufnahme von 1 Mol. H_2O aus dem Oxyphosphazobenzol entsteht, vermischt mit etwas einer Verbindung $C_{12}H_{12}NPO_2$, die durch Aufnahme von 2 Mol. H_2O sich bildet. Die niedriger schmelzenden Körper enthalten immer mehr der letzteren Verbindung.

0,1947 g gaben 0,4514 CO_2 und 0,0985 H_2O.

0,2330 g „ 11,7 ccm Stickgas bei 12° und 769 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{24}H_{22}N_3P_3O_3$	Ber. für $C_{12}H_{12}NPO_2$	Gef.
C	64,21	61,80	63,23
H	4,90	5,15	5,65
N	6,22	6,00	6,00

Die erstere Verbindung ist ein Derivat der Imidophosphinsänre $NH\begin{matrix}POOH\\POOH\end{matrix}$ und entsteht unter halber Aufspaltung des Ringes

$$C_6H_5N\begin{matrix}POC_6H_5\\>NC_6H_5\\POC_6H_5\end{matrix} + H.OH = C_6H_5N\begin{matrix}PO\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}\\PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}.$$

Die zweite Verbindung ist die Anilinophenylphosphinsäure und entsteht aus der vorhergehenden durch Aufnahme eines weiteren Moleküls Wasser:

$$C_6H_5N\begin{matrix}PO\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}\\PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + H.OH = 2\,C_6H_5PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OH\end{matrix}$$

Diese früher von Junker dargestellte Säure schmizt nach ihm bei 125°. Es gelang jedoch niemals, diesen Schmelzpunkt zu erreichen, es war also immer noch etwas der ersten Verbindung vorhanden. Beim Erwärmen oder längeren Stehen einer Lösung des genannten Körpers in verdünntem Ammoniak entstand immer als Endprodukt das saure Anilinsalz der Phenylphosphinsäure:

$$C_6H_5PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OH\end{matrix} + H_2O = C_6H_5PO\begin{matrix}ONH_3C_6H_5\\OH\end{matrix},$$

das unten beschrieben ist und einen sehr schön kristallisierten beständigen Körper darstellt.

Übergießt und schüttelt man das feste gepulverte Oxyphosphazobenzol mit Wasser, so wird es nur wenig angegriffen. Dagegen wird es beim Erhitzen mit viel Wasser zum Sieden allmählich, beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 150° rasch gelöst. Beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt eine Krystallmasse, die beim Umkrystallisieren große weiße Nadeln ergab, die bei 212° schmolzen und sich als identisch ergaben mit

Digitized by Google

dem sauren Anilinsalz der Phenylphosphinsäure, das zum Vergleich aus den Komponenten dargestellt wurde.

0,1710 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 20° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	5,57	5,49

Das Oxyphosphazobenzol nimmt also beim Erhitzen mit Wasser 4 Mol. desselben auf:

$$(C_6H_5N)_2(POC_6H_5)_2 + 4\,H_2O = 2\,C_6H_5PO\begin{matrix}ONH_3C_6H_5\\OH\end{matrix}.$$

Durch verdünnte Natronlauge wird das Oxyphosphazobenzol beim Erhitzen rasch gelöst, indem unter völliger Zersetzung das Natriumsalz der Phenylphosphinsäure und freies Anilin entstehen.

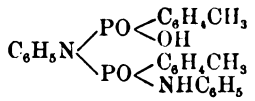
Das *Tolyloxyphosphazobenzol* ist, wie schon oben angeführt, gegen Wasser beständiger als das Oxyphosphazobenzol. Im festen Zustand wird es erst bei längerem Kochen oder Erhitzen im Einschmelzrohr davon angegriffen, leichter von alkalihaltigem Wasser. Versetzt man die Lösung in schwach erwärmter, sehr verdünnter Natronlauge mit Salzsäure, so scheidet sich ein weißer, amorpher, voluminöser Niederschlag ab, der bei einigem Stehen in der Flüssigkeit oder auch bei längerem Auswaschen krystallinische Struktur annimmt. Um die Verbindung rein zu erhalten, ist es notwendig, die Fällung der alkalischen Lösung durch Salzsäure unter Eiskühlung vorzunehmen, nicht zu lange auszuwaschen und den Niederschlag sogleich im Vakuumexsiccator zu trocknen. Die Analyse zeigt, daß das Tolyloxyphosphazobenzol 1 Mol. H_2O aufgenommen hatte.

0,1323 g gaben 0,3189 CO_2 und 0,0762 H_2O.
0,1166 g „ 6,3 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

	Ber. f. $C_{26}H_{26}N_2P_2O_3$	Gef.
C	65,54	65,68
H	5,46	6,41
N	5,88	6,10

Es war hier also die reine Verbindung

Digitized by Google



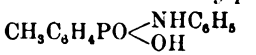
entstanden. Die Verbindung bildet ein weißes Pulver, schmilzt bei 152° und wird leicht schon durch längeres Behandeln mit Wasser verändert.

Kocht man das Tolyloxyphosphazobenzol mit stark verdünnter Natronlauge, so geht die Einwirkung weiter, indem nun durch Zusatz von Salzsäure ein Körper gefällt wird, der durch Aufnahme von nahezu 2 Mol. H_2O auf 1 Mol. Tolyloxyphosphazobenzol entstanden ist.

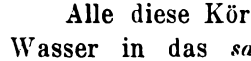
0.3311 g gaben 0,7580 CO_2 und 0,01780 H_2O.
0,2710 g „ 5,67 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	63,15	62,44
H	5,66	6,00
N	5,67	5,97

Es war hier also die *Anilinotolylphosphinsäure*,



im fast reinen Zustande zu erhalten.

Alle diese Körper gehen bei längerem Kochen mit Wasser in das *saure Anilinsalz der Tolylphosphinsäure*  über, das auch beim längeren Kochen des Tolylphosphazobenzols mit viel Wasser oder schneller beim Erhitzen mit Wasser auf 150° erhalten wird, indem wie beim Oxyphosphazobenzol 4 Mol. H_2O aufgenommen werden.

Das Salz bildet weiße glänzende Nadeln, schmilzt bei 203° und ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Es wurde auch hier die Identität mit dem synthetisch dargestellten Salz festgestellt.

0,2015 g gaben 0,4354 CO_2 und 0,1106 H_2O.
0,1568 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 20° und 767 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	58,86	58,90
H	6,03	6,10
N	5,28	5,30

Digitized by Google

In gleicher Weise wird aus dem Oxyphosphazotoluol und Wasser das p-tolylphosphinsaure Toluidin erhalten. Dasselbe bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 216°.

Alkohol wirkt auf die Oxyphosphazoverbindungen in ähnlicher Weise wie Wasser ein, nur nicht so weitgehend. Alle Oxyphosphazoverbindungen lösen sich leicht in Alkohol, indem eine farblose ölige Flüssigkeit entsteht, die beim Verdunsten eine harzige Masse hinterläßt. Zur Untersuchung wurden 5 g des Oxyphosphazotoluols mit überschüssigem, absoluten Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die filtrierte Lösung hinterließ im Vakuumexsiccator, unter starkem Aufblähen des zuerst beim Verdunsten entstehenden dicken Öles, ein weißes Pulver, das an der Luft rasch Feuchtigkeit anzog. Dasselbe erwies sich bei der Analyse als der *Äthylester der Toluidinotolylphosphinsäure.*

$$CH_3C_6H_4PO{<}\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

0,2747 g gaben 0,6679 CO_2 und 0,1677 H_2O.
0,2615 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 15° und 751 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	66,43	66,29
H	6,95	6,77
N	4,84	4,77

Die Verbindung schmilzt bei 53° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Es hatten sich also an das Oxyphosphazotoluol 2 Mol. Alkohol unter vollständiger Sprengung des Ringes angelagert.

$$CH_3C_6H_4N{<}\begin{matrix}POC_6H_4CH_3\\ \diamond \\ POC_6H_4CH_3\end{matrix}{>}NC_6H_4CH_3 + 2C_2H_5OH = 2CH_3C_6H_4PO{<}\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

In gleicher Weise verhielten sich auch die übrigen Oxyphosphazoverbindungen dieser Reihe. Oxyphosphazobenzol bildete den *Anilinophenylphosphinsäureäthyläther*

$$C_6H_5PO{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Digitized by Google

0,2110 g gaben 9,7 ccm Stickgas bei 18° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	5,22	5,23

Der Ester bildet ein weißes an der Luft feucht werdendes Pulver und schmilzt gegen 105°. In ähnlicher Weise wie Äthylalkohol wirkt auch der Methylalkohol. Das Tolyloxyphosphazobenzol liefert mit diesem den *Anilinotolylphosphinsäuremethylester* $CH_3C_6H_4PO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OCH_3\end{matrix}$, der bei 65° schmolz.

0,2970 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 22° und 770 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	5,36	5,56

Auch beim Erhitzen des Tolyloxyphosphazobenzols mit Phenol auf 150° im Einschmelzrohr scheint eine ähnliche Reaktion zu verlaufen, doch konnte der so gebildete Phenolester, eine bei 261—265° unter 15 mm Druck siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit, nicht analysenrein erhalten werden.

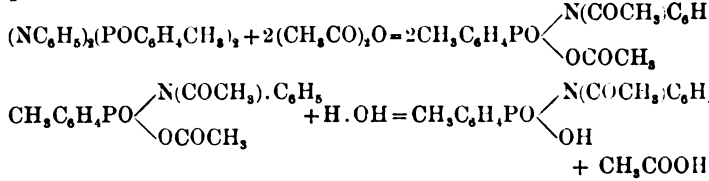
Zum Studium der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxyphosphazoverbindungen wurden 5 g des Tolyloxyphosphazobenzols mit 10 g Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf 140° erhitzt und anderseits eine gleiche Menge der Oxyphosphazoverbindung mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. In beiden Fällen wurde nach dem Verdampfen des überschüssigen Anhydrids eine braune ölige Masse erhalten, die nach längerem Stehen erstarrte. Durch Umkrystallisation aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle ergab diese farblose Krystalle, deren Analyse zu der Formel einer *Acetylverbindung der Anilinotolylphosphinsäure* $CH_3C_6H_4PO\begin{matrix}N(COCH_3)C_6H_5\\OH\end{matrix}$ führte.

I. 0,1600 g gaben 0,3640 CO_2 (nach Messinger).
0,1740 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.
II. 0,1469 g „ 0,3378 CO_2.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	62,28	62,00	62,69
N	4,84	4,68	—

Auch hier ist durch Anlagerung von Essigsäureanhydrid der Ring gesprengt und das erhaltene Additionsprodukt durch Wasser zersetzt:



Die Verbindung bildet weiße Blättchen, schmilzt bei 162° und ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. In ähnlicher Weise verhält sich auch das Oxyphosphazobenzol.

Untersuchungen über das Dimethylpyron;

von *Adolf Baeyer* und *Jean Piccard.*

[Zweite Abhandlung.[1])]

Mitbearbeitet von *Wolfgang Gruber.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München.]

Abgeschlossen am 1. August 1914.

(Eingelaufen am 13. November 1914.)

Inhaltsübersicht.

Erster Abschnitt: Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron.
Zweiter „ Ungesättigte 1,5-Diketone.
Dritter „ Gesättigte 1,5-Diketone.
Vierter „ Reduktion von Dimethylpyron.

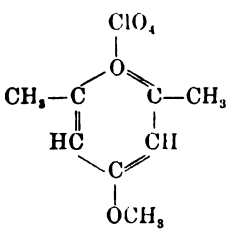
[1]) Erste Abhandlung: Diese Annalen **384**, 208 (1911).

Digitized by Google

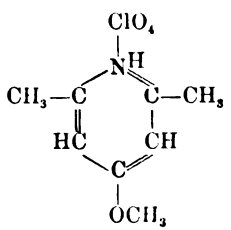
Theoretisches.

Erster Abschnitt: Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron.

Dieser Abschnitt enthält einen Nachtrag zu der von dem einen von uns (B.) gemachten Veröffentlichung über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron.[1]) Bemerkenswert ist das Ergebnis, daß die Leitfähigkeit des Perchlorates der sauerstoffhaltigen Verbindung eben so groß ist wie diejenige der aus derselben hervorgehenden Lutidinverbindung, woraus mit Sicherheit hervorgeht, daß in ersterer eine Oxoniumverbindung mit vierwertigem Sauerstoff vorliegt:



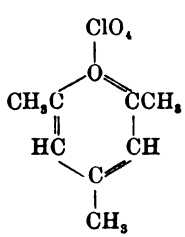
Perchlorat der Oxoniumverbindung

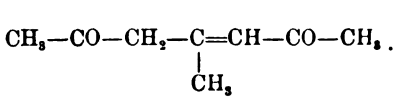


Perchlorat der Lutidinverbindung

Zweiter Abschnitt: Ungesättigte 1,5-Diketone.

Durch das Grignardsche Reagens erhält man aus dem Dimethylpyron nach Zusatz von Überchlorsäure das Perchlorat eines Trimethylpyroxoniums, welches mit Bariumcarbonat ein ungesättigtes Diketon liefert:



gibt  .

Das Verhalten dieses ungesättigten Diketons ist in

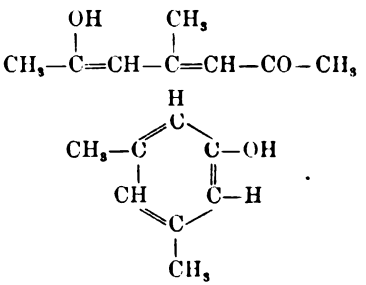
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).

Digitized by Google

der ersten Abhandlung nur kurz geschildert. Wir fügen deshalb der Beschreibung noch folgendes hinzu.

Das ungesättigte Diketon ist in der Ketoform beständig. Es geht dies aus folgendem hervor. Das Diketon liefert mit verdünnter Überchlorsäure nur langsam das Perchlorat. Versetzt man aber die Lösung des Natriumsalzes der Enolform mit Überchlorsäure, so bildet sich das Perchlorat augenblicklich.

In der Wärme wird die Lösung des Perchlorats durch Natronlauge unter Bildung eines Benzolringes in ein Xylenol verwandelt.



Dritter Abschnitt: Gesättigte 1,5-Diketone.

In unserer ersten Abhandlung, welche vom 30. Juli 1911 datiert, haben wir gesagt[1]): „Daß der durch Abspaltung von Überchlorsäure aus dem Pyroxoniumperchlorat entstehende Körper wirklich ein Diketon ist, und nicht das isomere Pyranol, geht daraus hervor, daß er mit großer Leichtigkeit ein doppeltes Semicarbazon liefert und durch Reduktion in eine Substanz übergeführt wird, welche unzweifelhaft ein Diketon ist, da sie sich momentan unter spontaner Erwärmung mit zwei Molekülen Semicarbazid verbindet.

Diese mit Palladiumwasserstoff erhaltene reduzierte Verbindung ist der erste Repräsentant eines gesättigten aliphatischen 1,5-Diketons.“[2])

[1]) Diese Annalen **384**, 213 (1911).

[2]) Harries hatte diese Mitteilung übersehen, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 784 (1914), wie er diese Annalen **406**, 209 (1914) angibt.

Digitized by Google

In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, daß das Diketon sowohl mit Säuren als mit Basen ein carbocyclisches Kondensationsprodukt liefert, nämlich das Dimethylcyclohexenon, welches Knoevenagel[1]) durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Acetessigester erhalten hat. Mit Ammoniak und Methylamin erhält man basische Verbindungen, welche auf dieselbe Weise aus dem Knoevenagelschen Keton entstehen; es hat daher durch diese Reagenzien zuerst eine Kondensation stattgefunden. Hydrazinhydrat liefert dagegen eine Base, welche, wie es scheint, ein Derivat des Dihydrokollidins ist.

Vierter Abschnitt: Reduktionsprodukte des Dimethylpyrons.

In unserer ersten Abhandlung „Untersuchungen über das Dimethylpyron“[2]) haben wir folgendes geschrieben:

„Der Entdecker des Dimethylpyrons, Feist[3]), sagt über die Reduktion desselben: ‚Zinkstaub und Eisessig sind ohne Einwirkung auf die Substanz‘. Collie[4]) verallgemeinert dies 14 Jahre später durch den Satz: ‚Dimethylpyron kann nicht durch gewöhnliche Reduktionsmittel reduziert werden‘. Diese Behauptung ist auffallend, da in der Zwischenzeit 1893[5]) das Xanthon mit Zinkstaub und Alkali, 1895 mit Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure[6]) reduziert worden ist. In der Tat beruht sie auch auf einem Irrtum, da Dimethylpyron in Eisessiglösung auf Zusatz von etwas Salzsäure durch Zinkstaub sehr leicht reduziert wird, wie man an dem Auftreten einer violetten Färbung erkennen kann. Collies Versehen läßt sich dadurch entschuldigen, daß diese violette

[1]) Diese Annalen **281**, 111 (1894).
[2]) Diese Annalen **384**, 208 (1911).
[3]) Diese Annalen **257**, 273 (1890).
[4]) Journ. chem. Soc. **85**, 973 (1904).
[5]) R. Meyer und Saul, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1276 (1893).
[6]) Kostanecki und Gurgenjanz, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2310 (1895).

Digitized by Google

Farbe nur bei gewissen Verhältnissen der in Anwendung kommenden Substanzen in Erscheinung tritt. Sehr auffallend ist dabei, daß Magnesiumpulver sich hierbei ganz anders verhält als Zinkstaub, indem ersteres Violettfärbung unter allen Umständen hervorruft, wenn man es in eine angesäuerte Lösung des Dimethylpyrons einträgt, und zwar in so intensiver Weise, daß man diese Reaktion zum Nachweis minimaler Mengen von Dimethylpyron verwenden kann. Was die Natur dieser violetten Substanz betrifft, so ist sie wahrscheinlich ein pinakonähnliches Gebilde, wie das von Werner[1]) durch Reduktion des Xanthons hergestellte Zwischenprodukt zwischen Xanthon und Dixanthylen (besser Dixanthen). Wir haben auch ein krystallisiertes Perchlorat dieser violetten Substanz dargestellt und analysiert. Da die erhaltenen Resultate aber keine einfache Deutung zuließen und die Ausbeutung an krystallisierter Substanz eine minimale war, haben wir es vorgezogen, vorläufig die direkte Reduktion zurückzustellen."

Die Aufklärung besagter Farbenreaktion wurde nun zum Gegenstand einer experimentellen Untersuchung gemacht, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll.

Eine sichere Konstitutionsbestimmung der blauen Verbindung und ihrer Derivate ist uns noch nicht gelungen. Da aber das Tatsachenmaterial inzwischen einen bedeutenden Umfang angenommen hat, so sehen wir uns veranlaßt, dasselbe schon jetzt zu veröffentlichen, in der Hoffnung, in einer späteren Abhandlung die endgültige Lösung der hier gestellten Probleme geben zu können.

Unsere erste Vermutung, daß die Farbstoffbildung in der Weise erfolgt, daß von je einem Dimethylpyronmolekül der Ketosauerstoff wegreduziert wird, wie es bei den erwähnten Wernerschen Körpern der Fall ist,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3307 (1902).

Digitized by Google

hat dadurch an Wahrscheinlichkeit verloren, daß die erhaltenen Verbindungen sich durch Alkali nicht aufspalten lassen, während diese Aufspaltung bei den in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Pyroxoniumsalzen doch sehr leicht stattfindet.

Die ebenfalls naheliegende Annahme, daß sich nach Art der besprochenen Knoevenagelschen Reaktion unter Mitwirkung einer Methylgruppe ein Kohlenstoffsechsring bildet, haben wir indessen ganz widerlegen können: Das Pyron selber, dem also diese Methylgruppen fehlen, liefert ebenfalls durch Reduktion mit Magnesium und Eisessig eine, wenn auch äußerst unbeständige, violette Verbindung, welche der unseren außerordentlich ähnlich ist. Sogar die beiden Absorptionsspektren sind so gut wie identisch. Auffälligerweise ist — wenigstens mit dem kleinen Spektroskop — überhaupt kein Unterschied in der Lage der drei Banden zu beobachten

Zwischen unserem violetten Farbstoff und den von Willstätter beschriebenen blauen Blütenfarbstoffen besteht manche Analogie, doch wurde eine nähere Verwandtschaft nicht nachgewiesen.

Experimentelles.

Erster Abschnitt.

Über Dimethylmethoxylpyroxoniumperchlorat.

Die früher angegebene Darstellungsmethode[1]) hat sich nicht in allen Fällen bewährt. Es entstehen stets mehr oder weniger große Mengen des erwähnten gelbroten Nebenproduktes, und die Reinigung des Perchlorates ist mit großen Opfern an Zeit und Substanz verbunden. Es hat sich nun gezeigt, daß der Verlauf der Methylierung in sehr hohem Maße von der Zusammensetzung des verwendeten Dimethylsulfates abhängt. Reines, im Vakuum destilliertes Dimethylsulfat gibt die schlechtesten Resultate; eine kleine Verunreinigung durch Holz-

[1]) Adolf Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).

Digitized by Google

geist beschleunigt die Methylierung und hindert die Bildung des lästigen Nebenproduktes. Nach vielen Versuchen gelangten wir zu folgender Vorschrift, welche auch den Vorteil bietet, daß das Dimethylpyron nicht vorher zu staubfeinem Pulver verrieben werden muß.

50 g grobgepulvertes und im Vakuum getrocknetes Dimethylpyron werden mit 80 g Dimethylsulfat und 5 ccm Holzgeist auf 50° erwärmt, bis sich alles gelöst hat, was nur eine Stunde in Anspruch nimmt. Der erhaltene gelbe Sirup wird darauf unter Eiskühlung mit 190 g 20 prozentiger Überchlorsäure versetzt und 2 Stunden im Kältegemisch stehen gelassen. Nun wird der gelbe Krystallbrei abgesaugt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute 58,5 g, hellgelb.

Das verriebene Präparat wird einige Stunden mit Aceton stehen gelassen und abgesaugt. Diese Operation ist mit sehr geringem Materialverlust verbunden und liefert ein ganz oder nahezu farbloses Präparat, so daß das Umkrystallisieren aus Holzgeist überflüssig wird. Ausbeute an zweimal mit Aceton digeriertem Salz: 57,5 g. Schmelzp. etwa 190°.

Die wäßrige Lösung des Perchlorates reagiert im Gegensatz zu der des Perchlorates des 2,4,6-Trimethylpyroxoniums und des 2,6-Dimethyl-4-phenylpyroxoniums auf Lackmus neutral. Die Wasserstoffionenkonzentration einer $^n/_{100}$-Lösung beträgt bei 0° nur 3.10^{-5}. Dennoch leitet diese Lösung den elektrischen Strom so stark, wie eine gleich konz. Lösung des N-Derivates (Methoxylutidinperchlorat). Die Leitfähigkeit ist also nicht eine Folge der Hydrolyse, sondern es sind die Ionen des Oxoniumsalzes, welche den Strom leiten.

Die beschriebene Reaktion mit Ammoncarbonat gelingt nicht unter allen Umständen, wohl weil das Ammoncarbonat meist carbaminsaures Ammoniak enthält. Das Reagens muß daher erst mit etwas Ammoniak erwärmt werden. Versetzt man es dann nach dem Abkühlen mit

Digitized by Google

Perchlorat, so scheidet sich das Methoxylutidin nach wenigen Sekunden aus.

Das aus dem Perchlorat durch Magnesiumcarbonat gebildete „symmetrische Enol"

$$CH_3.CO.CH{:}C(OCH_3).CH_2.CO.CH_3$$

gibt mit Eisenchlorid nach wenigen Sekunden eine braunrote Färbung, ein Zeichen, daß eine der beiden Ketogruppen des Diketons sich langsam enolisiert. Die frühere Angabe über das Ausbleiben der Eisenchloridreaktion war also irrtümlich. Auch ein gelbes Natriumsalz wurde isoliert; es fällt aus der ätherischen Lösung des Diketons, wenn man diese mit verdünntem Natriumalkoholat versetzt. Mit $CuSO_4$ liefert das Natriumsalz ein in Wasser schwer lösliches Kupfersalz. Dieses ist in verdünnter Essigsäure löslich, während das Kupfersalz des Diacetylacetons in Essigsäure unlöslich ist.

Zweiter Abschnitt.

Zur Kenntnis des Δ^3-4-Methylheptendi-2,6-ons,

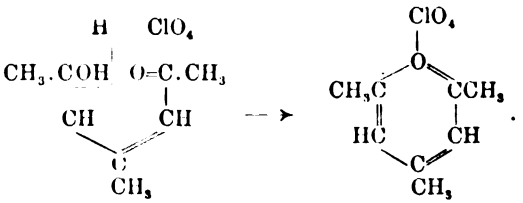
$$CH_3.CO.CH{:}\underset{\displaystyle CH_3}{C}.CH_2.CO.CH_3.$$

Über das Verhalten dieses ungesättigten Diketons gegenüber Säuren berichtet worden. Es entsteht dabei in der Wärme sofort, in der Kälte langsam das Trimethylpyroxoniumsalz; das Perchlorat wurde identifiziert.

1. *Einwirkung von Alkali in der Kälte.*

Wird die Verbindung im Kältegemisch mit Natronlauge versetzt, so löst sie sich darin mit gelber Farbe auf, und es krystallisiert alsbald das Natriumsalz in Form gelber Nadeln aus. Dieses Enolat wird durch Säuren sofort entfärbt. Sehr interessant ist die Reaktion mit verdünnter Überchlorsäure. Dabei wird zunächst das Diketon in Freiheit gesetzt. Dieses ist aber dann in der Enolform und bildet sofort das Trimethylpyroxoniumperchlorat:

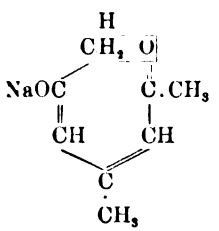
Digitized by Google



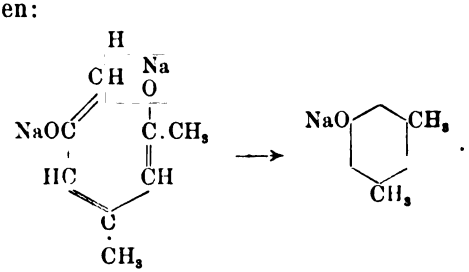
Nur ein Teil des Enols lagert sich, ehe die Kondensation eintritt, in das Diketon um, welches sich dann in den Mutterlaugen nachweisen läßt: Das Diketon kondensiert sich, wie oben mitgeteilt, bei Zimmertemperatur sehr langsam zum Pyroxoniumsalz. Diese beiden Ausscheidungen des Perchlorates sind, wie die Schmelzpunktsbestimmung ergeben hat, identisch mit dem ursprünglichen Perchlorat.

2. *Einwirkung von Alkali in der Wärme.*

Wird das Natriumenolat mit Natronlauge einige Sekunden auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich ein Phenolat, indem eine Methylgruppe in den Kern eingreift. Man kann die Reaktion folgendermaßen formulieren:



oder, um die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe besser zu erklären:



Digitized by Google

Fügt man nun verdünnte Überchlorsäure hinzu, so krystallisiert kein Pyroxoniumperchlorat mehr aus; man erkennt sofort einen starken phenolartigen Geruch, und es scheidet sich das 3,5-Xylenol aus. Zur genaueren Identifizierung wurde noch das Tribromderivat dieses Phenols hergestellt und ebenfalls am Schmelzpunkt (164 bis 167°) identifiziert.

Wird festes Pyroxoniumperchlorat mit eiskalter Natronlauge versetzt, so bildet sich nicht das ungesättigte Diketon resp. dessen Natriumsalz, das Enolat, sondern es bilden sich braunrote Kondensationsprodukte, welche weder die Fähigkeit haben Xylenol zu bilden, noch Perchlorat zu regenerieren.

Dritter Abschnitt.

Zur Kenntnis des 4-Methylheptandi-2,6-ons.

In der früheren Mitteilung[1]) wurde dieses Diketon, damals das einfachste aller bekannten 1,5-Diketone, nur unvollständig beschrieben. Zur Ergänzung fügen wir noch folgende Angaben bei:

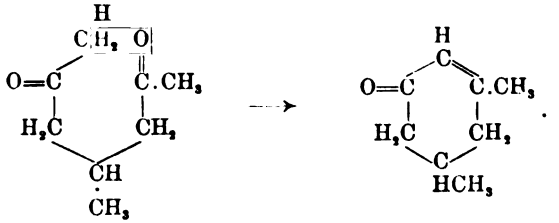
Aus 43 g Pyroxoniumperchlorat wurden 23 g des Diketons erhalten (= 83,5 Proz. der Theorie). Bei 12 mm Druck destillierte die Hauptmenge bei 94° über. Als Dichte wurde gefunden $d_{4°}^{23°}$ 0,940. Der früher erwähnte eigentümliche Geruch scheint dem Diketon nicht eigen zu sein. da die etwas höher siedende Fraktion ganz geruchlos war. Über das Semicarbazon ist schon berichtet worden.

Eingehend wurden die Kondensationsreaktionen dieses gesättigten Diketons untersucht. Wenn die Substanz auch viel beständiger als das um zwei Wasserstoffatome ärmere Diketon ist, so wurden doch sowohl mit Säure als mit Basen Kondensationsprodukte erhalten. Wird in die ätherische Lösung des Diketons Salzsäure eingeleitet, so kann man nach einigen Stunden ein Öl daraus iso-

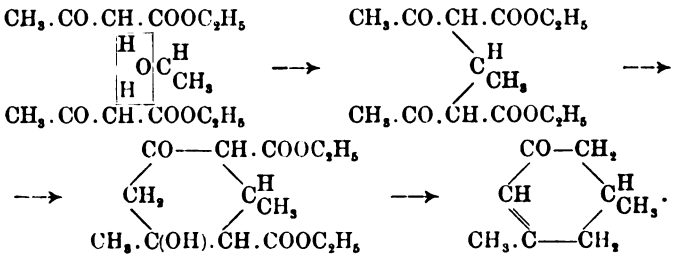
[1]) Diese Annalen 384, 208 (1911).

Digitized by Google

lieren, das offenbar neben unverändertem Diketon ein neues Keton enthält. Mit Semicarbazid wurde ein bei 60—70° schmelzendes Gemisch von zwei Semicarbazonen erhalten. Beim Umkrystallisieren zersetzt sich (wie schon der auftretende Geruch zeigt) das Semicarbazon des unveränderten Diketons, und man erhält ein bei 178 bis 179° schmelzendes Semicarbazon, während das Semicarbazon des Diketons, wie früher angegeben, bei 199° schmilzt. Das Gemisch der beiden Semicarbazone schmolz bei 160—170°. Das neue Semicarbazon ist, wie die Untersuchung gezeigt hat, das *Semicarbazon* des *3.5-Dimethyl-Δ_2-cyclohexenons*:



Dies ist das gleiche Keton, welches Knoevenagel[1]) auf ganz anderem Wege erhalten hat:



Aus diesem nach Knoevenagel hergestellten Keton wurde ein Semicarbazon erhalten, das durch seine Schmelzpunktsbestimmung und die Mischprobe mit dem Semicarbazon aus unserem neuen Keton mit diesem identifiziert wurde.

In unserer ersten Abhandlung haben wir auf S. 223 erwähnt, daß das Disemicarbazon des Diketons durch

[1]) Diese Annalen **281**, 111 (1894).

Digitized by Google

kochende Salzsäure derart verändert werde, daß auf Zusatz von Natronlauge Krystalle einer neuen Verbindung ausfallen, die damals nicht untersucht wurde. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Krystalle nichts anderes sind, als das beschriebene Semicarbazon des cyclischen Ketons. Es wurde Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bestimmt.

Analysiert wurde ein aus dem Keton von Knoevenagel dargestelltes Präparat.

0,1242 g gaben 26,6 ccm Stickgas bei 20° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}N_3O$	Gef.
N	23,20	23,64

Als charakteristisch für das Keton von Knoevenagel sei beigefügt, daß es mit H_4FeCy_6 einen hellblauen Niederschlag liefert, während das 1,5-Diketon damit nicht reagiert.

Stickstoffderivate des Diketons.

Da das ungesättigte Diketon mit Ammoniak und mit Methylamin oder Toluidin sehr leicht Pyridinderivate bildet, so wurden Versuche angestellt, aus dem gesättigten Diketon zu Dihydropyridinderivaten zu gelangen. Sowohl mit Ammoniak als mit Methylamin in konz. alkoholischer Lösung wurden in der Hitze sofort, in der Kälte im Verlaufe von 24 Stunden neue Basen erhalten. Diese Basen sind in kaltem Wasser leicht löslich, in heißem Wasser sehr schwer. Von dem *Methylaminderivat* wurde ein Pikrat (glänzende Prismen vom Schmelzp. 150—152) erhalten und daraus in Acetonlösung ein feinkörnig krystallisiertes *Platinsalz* dargestellt.

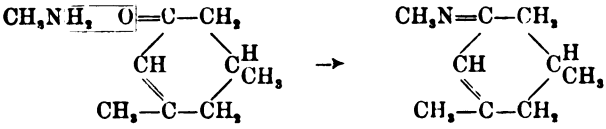
0,2139 g gaben 0,0609 Pt.
0,3277 g „ 13 ccm Stickgas bei 22° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{32}N_2PtCl_6$	Gef.
N	4,10	4,28
Pt	28,53	28,61

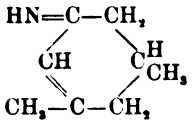
In schwach saurer Lösung läßt sich die Base mit Hilfe von Palladium und Wasserstoff leicht reduzieren.

Digitized by Google

Die reduzierte Base liefert ein gut krystallisiertes Platinsalz. Sie wurde aber nicht näher untersucht. Bei der weiteren Untersuchung der beiden, als Dihydrokollidin und Methylhydrokollidin betrachteten Basen hat sich gezeigt, daß sie nicht die erwartete Konstitution haben, sondern einen C_6-Ring enthalten. Die beiden Basen sind identisch mit den Basen, welche man auf ungleich wohlfeilere Art aus dem bereits erwähnten Keton von Knoevenagel, dem Dimethylcyclohexenon, durch Einwirkung von Ammoniak bzw. Methylamin erhält.



und analog mit NH_3:



Von diesen Basen wurden die Pikrate hergestellt und durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Mischschmelzpunktes die Identität mit den aus dem Diketon erhaltenen Basen festgestellt. Methylamin und Ammoniak wirken also auf das 1,5-Diketon erst kondensierend und dann substituierend. Wir hatten bis dahin nur beobachtet, daß sich das Diketon unter dem Einfluß von ätherischer Salzsäure zum cyclischen Keton kondensiert. Es lag nun auf der Hand, diese Reaktion auch mit Alkali durchzuführen. Übergießt man das Diketon mit konz. Natriumalkoholat, so findet in der Tat in 10 Minuten eine vollständige Umwandlung statt. Das durch Ausäthern gewonnene Öl hat den Geruch des Ketons von Knoevenagel und gibt wie dieses mit Ferrocyanwasserstoffsäure einen hellblauen Niederschlag, den das Diketon nicht bildet. Zur Sicherheit wurde noch das Semicarbazon des nach der neuen Reaktion erhaltenen Ketons dargestellt und durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Mischschmelzpunktes identisch

Digitized by Google

befunden mit dem Semicarbazon aus dem Keton von Knoevenagel. Wir haben also das gleiche Semicarbazon auf vier Arten hergestellt:

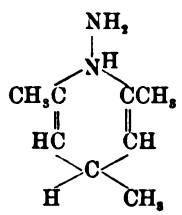
1. aus dem Semicarbazon des Diketons durch Kochen mit Salzsäure und Fällen mit Natronlauge,

2. aus dem nach Knoevenagel dargestellten cyclischen Keton,

3. und 4. aus dem durch Salzsäure oder Natriumakoholat erhaltenen cyclischen Keton aus Diketon.

Hydrazinderivat des 1,5-Diketons.

Mit Hydrazinhydrat reagiert das Diketon sehr leicht. Nach 4 Stunden kann eine neue Base ausgeäthert werden, welche mit ätherischer Pikrinsäure ein bei 95—100° schmelzendes *Pikrat* liefert. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man farbenglänzende kurze Prismen vom Schmelzp. 101,5—102°. Das Pikrat ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aceton. Dieses Hydrazinderivat scheint nun wirklich ein Derivat des Dihydrokollidins zu sein, denn das Keton von Knoevenagel gibt mit Hydrazin eine Base, deren Pikrat nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Dem neuen Dihydropyridinderivat käme also wahrscheinlich folgende Formel zu:



0,1692 g des Pikrates gaben 30,1 ccm Stickgas bei 22,5° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{17}O_7N_5$	Gef.
N	19,07	19,41

Digitized by Google

Vierter Abschnitt: Reduktion von Dimethylpyron.

Wie wir in der ersten Abhandlung mitgeteilt haben, beobachtet man entgegen der bisherigen Ansicht verschiedener Autoren, daß sich Dimethylpyron unter Umständen recht leicht reduzieren läßt. Neben der Bildung von mindestens zwei farblosen Reaktionsprodukten ist die Entstehung einer blauvioletten Färbung besonders auffallend.

Mit Zinkstaub wird diese Färbung nur unter ganz bestimmten Bedingungen beobachtet. Es muß dazu stets sehr viel Dimethylpyron verwendet werden. Dimethylpyron, Zinkstaub und Eisessig allein gaben uns jedoch niemals die geringste Blaufärbung. Erst bei Gegenwart von etwas Salzsäure tritt die Färbung ein.

Am schönsten beobachtet man die durch Zinkstaub erzeugte Färbung, wenn man 2 ccm Eisessig und 2 ccm konzentrierte Salzsäure mit Holzgeist zu 25 ccm verdünnt und mit 2 ccm dieser Lösung 0,5 g Dimethylpyron + 0,1 g Zinkstaub übergießt. Bei einer Temperatur von 30° C. tritt intensive Färbung ein. Mit *Magnesium* tritt die Färbung beinahe unter allen Umständen auf, wo das Metall mit einer sauren Dimethylpyronlösung zusammengebracht wird. Die kleinsten Mengen Dimethylpyron geben, in viel Eisessig gelöst, mit Magnesiumpulver bei Zimmertemperatur eine deutliche Färbung. Noch empfindlicher ist die Reaktion bei Gegenwart einer Spur Wasser. Auch 5 prozentige Essigsäure gibt mit wenig Dimethylpyron und Magnesiumstaub sogar bei 0° eine intensive Färbung. Ebenso wirken verdünnte Mineralsäuren. Wie vorliegende Untersuchung gezeigt hat, beruht die blauviolette Färbung auf der Bildung eines Salzes einer hypothetischen Farbbase. Während sich diese Farbbase unter gar keinen Umständen isolieren ließ, erhielten wir den entsprechenden Leukokörper sehr leicht. Wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigen, ist der Leukokörper durch Kondensation zweier Dimethylpyronmoleküle entstanden.

Digitized by Google

Dieser Leukokörper liefert durch Oxydation mit zwei Halogenatomen den Farbstoff, und dieser wird durch weitere zwei Halogenatome in einen farblosen Körper verwandelt, welchen wir bis auf weiteres Dehydrokörper nennen wollen. Dieses Derivat des Farbstoffs ist im Gegensatz zur Leukobase höchst unbeständig und verschmiert, sobald man das Lösungsmittel im Vakuum abdampft. Die frischen Lösungen des Dehydrokörpers geben schon bei gelinder Reduktion sehr leicht den Farbstoff.

Die beiden anderen Reduktionsprodukte des Dimethylpyrons stehen mit diesem Farbstoff in keiner direkten Beziehung. Das eine entsteht bei der Darstellung des blauen Farbstoffs (Reduktion mit Mg in Essiglösung) als Hauptprodukt und ist eine viel höher kondensierte Verbindung. Das Molekulargewicht ist größer als 1000; Krystallisationsvermögen ist nicht zu beobachten. Der Analyse nach enthält es wie das Dimethylpyron auf 7 C-Atome je 2 O-Atome. Die Analyse zeigt Werte, die auf die Zusammensetzung $(C_7H_9O_2)_x$ oder $(C_7H_{10}O_2)_x$ schließen lassen. Wird hingegen Dimethylpyron mit Zinkstaub und Eisessig bei Gegenwart von etwas Salzsäure 8 Stunden lang gekocht, so erhält man, wenn auch die Hauptmenge des Dimethylpyrons unverändert bleibt, einen wohlriechenden Körper, dessen Molekül aus nur einem Dimethylpyronmolekül entstanden sein wird.

Eine mit diesem Stoff wahrscheinlich identische Verbindung erhält man in guter Ausbeute, wenn man Dimethylpyron in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert.

Violettes Perchlorat.

Um das so merkwürdige violette Reduktionsprodukt des Dimethylpyrons in krystallisiertem Zustande zu erhalten, verwendeten wir wiederum Überchlorsäure. Diese fällt in wäßriger Lösung ein feinkrystallisiertes Per-

Digitized by Google

chlorat, das sich, nachdem einige Schwierigkeiten überwunden waren, recht gut aus Alkohol oder Aceton umkrystallisieren ließ. Die Reduktion selber führten wir in Eisessiglösung aus. Wird die violette Essiglösung mit viel Wasser und Überchlorsäure versetzt, so fällt neben dem Perchlorat auch das hochmolekulare Nebenprodukt aus. Es hat sich gezeigt, daß man die Ausscheidung dieses lästigen Nebenprodukts sehr einschränken kann, wenn man relativ wenig Wasser verwendet. Gibt man gleichzeitig viel Natriumperchlorat zum Reaktionsprodukt, so wird dennoch der Farbstoff nahezu quantitativ gefällt. Überdies ist Natriumperchlorat bedeutend wohlfeiler als Überchlorsäure. Wir stellten das Perchlorat in folgender Weise dar und erhielten eine Ausbeute von 23 Proz. der Theorie an krystallisierter Substanz:

20 g Dimethylpyron, 20 g Magnesiumstaub, 400 g Eisessig, 40 g Aceton.[1]) Das Dimethylpyron wird in einem Erlenmeyerkolben von 1,5—2 Liter in 100—150 g Eisessig gelöst und etwas vom Aceton zugefügt. Der übrige Eisessig, 250 bis 300 g, wird gefroren und im Verlaufe der Reduktion stückweise zugegeben. Diese wirksame Innenkühlung ist unbedingt nötig, da die Reaktion wegen der Unbeständigkeit des Reaktionsprodukts in kürzester Zeit durchgeführt werden muß, also große Wärmemengen dem Reaktionsgemisch innerhalb kurzer Zeit entzogen werden müssen. Der Kolben mit der Dimethylpyronlösung wird in Kältegemisch gestellt und im Verlauf von etwa 20 Minuten das Magnesium, der gefrorene Eisessig und das Aceton zugefügt.

Diese Operation erfordert die größte Aufmerksamkeit, da die Reaktion einerseits durch zu starkes Kühlen leicht überhaupt aufhört, andererseits oft innerhalb einiger Augenblicke explosionsartige Heftigkeit annimmt,

[1]) Die Reaktionsmasse bleibt dünnflüssig, wenn man etwas Aceton oder Alkohol zugibt.

Digitized by Google

wobei der ganze Inhalt aus dem Kolben herausgeschleudert wird. Dies tritt namentlich dann ein, wenn infolge zu starker Kühlung sich eine große Menge Magnesium angesammelt hat. Bei einiger Übung läßt sich die Reaktion jedoch so leiten, daß sich bei ziemlich lebhafter Gasentwicklung ständig fester Eisessig in dem Kolben befindet. Keinesfalls darf die Temperatur 30° C. übersteigen. Sobald Nebel auftreten, muß aufs energischste gekühlt werden, sonst nimmt die Reaktion einen beinahe explosionsartigen Verlauf an.

Nachdem alles eingetragen und das Magnesium gelöst ist, wird während 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur unter energischem Umschütteln ein kräftiger Strom gut getrockneter Luft durch die Flüssigkeit geleitet. Die während des Reaktionsverlaufs graugrüne Färbung der Flüssigkeit schlägt nun in ein tiefes Rotviolett um unter Bildung des violetten Acetats. Der Kolben wird nun wieder auf 0° abgekühlt und eine gekühlte und filtrierte Lösung von 100 g Natriumperchlorat[1]) in 200 g 20 prozentiger Überchlorsäure zugegossen. Es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der eine Stunde auf −15° abgekühlt und dann auf einer großen Nutsche abgesaugt wird. Der Niederschlag wird nacheinander gewaschen mit Wasser, 20 prozentiger Überchlorsäure, wenig eiskaltem Aceton, wieder mit Wasser und noch einmal mit Aceton. 5,8 g Rohprodukt, schwarz oder braunschwarz.

Zur Reinigung[2]) wird das Perchlorat vor dem Umkrystallisieren mit wenig Überchlorsäure und Glasperlen

---

[1]) Beim Lösen von $NaClO_4$ in Überchlorsäure machte sich ein starker Chlorgeruch bemerkbar. Das $NaClO_4$ ist offenbar durch $NaClO_3$ und NaCl verunreinigt; die Lösung wurde daher vor der Anwendung unter Durchleiten eines starken Luftstroms zum Sieden erhitzt und schließlich noch mit etwas Bisulfit versetzt.

[2]) Insbesondere zur Entfernung des Eisens, das aus dem Magnesium herrührt, und bei der Umkrystallisation nicht entfernt werden kann.

Digitized by Google

auf der Maschine geschüttelt, abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen: 5,5 g.

Das Perchlorat ist in allen Solvenzien außerordentlich schwer löslich. Zum Umkrystallisieren erwies sich Aceton am geeignetsten. Für die 5,5 g Rohprodukt verwendet man 1500 ccm Aceton, so daß etwa 1 g ungelöst bleibt. Die heiße Acetonlösung ist nämlich äußerst unbeständig und es muß so rasch wie möglich gearbeitet werden. Keinesfalls kann man so lange warten und erhitzen bis alles Perchlorat gelöst ist: um dennoch möglichst gesättigte Lösungen zu bekommen, wurde der genannte Überschuß von Substanz angewendet. (Das ungelöst Zurückbleibende wurde der nächsten Portion zugefügt.) In einem 2 Liter Rundkolben wird das Perchlorat mit wenig kaltem Aceton und Glasperlen fein zerrieben, $1^1/_2$ Liter siedendes Aceton aufgegossen, noch eine Minute unter Umschwenken gekocht, dann sofort durch eine große, gewärmte Nutsche scharf abgesaugt.

Da sich unter dem heißen Aceton das Filter auf der Nutsche steift und an den Rändern nicht anliegt, wurde es stets am Tage zuvor in der Nutsche eingegipst.

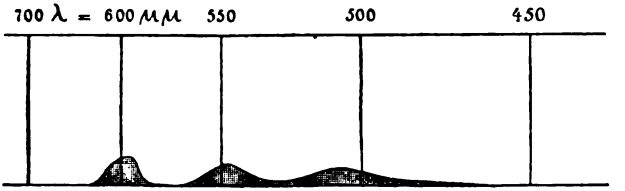
Um sofort ein starkes Vakuum zu haben, wurde eine scharf evakuierte 16 Liter-Flasche angeschlossen und sofort nach dem ersten Aufguß der Verbindungshahn geöffnet. Auf diese Weise konnte das Durchsaugen innerhalb einiger Sekunden bewerkstelligt werden. Rückstand etwa 1 g. Das klare Filtrat wurde dann während einer Stunde im Äther-Kohlensäuregemisch auf -60^0 abgekühlt und dann von den Krystallen abgesaugt. Schwarze bis schwarzviolette millimeterlange Nadeln mit starkem grünen Metallglanz: 3,5 g; Verpuffen beim Erhitzen. Der Stoff ist hygroskopisch; erst im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 100^0 konnte für die Analyse Gewichtskonstanz erreicht werden.

I. 0,1308 g gaben 0,2538 CO_2 und 0,0640 H_2O.
0,2370 g „ 0,1030 AgCl.
II. 0,2795 g „ 0,1210 AgCl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{14}H_{17}O_6Cl$	Gef. I	II
C	53,06	52,92	—
H	5,42	5,47	—
Cl	11,20	10,75	10,70

Das Perchlorat ist in Wasser sehr schwer löslich; etwas leichter in Alkohol, Aceton oder Eisessig. Die Lösungen sind blauviolett und zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum:



Durch Ansäuern der Lösung wird die Farbe nicht verändert; durch verdünnte Alkalien wird die Lösung sofort entfärbt. Da sich durch Säuren die Farbe wieder herstellen läßt, so wurde in der entfärbten Lösung die Existenz einer Farbbase vermutet. Durch Ausziehen mit Äther enthält man in der Tat einen hellgelben krystallisierten Körper, der sich in Eisessig sehr leicht mit der violetten Farbe der Salze löst. Die weitere Untersuchung dieser neuen Verbindung hat aber ergeben, daß es nicht eine Farbbase, sondern die um zwei Wasserstoffatome reichere Leukoverbindung ist. Es konnte in der Tat die Ausbeute von 15 Proz. auf 80 Proz. der Theorie gesteigert werden, wenn die Leukobase bei Gegenwart von Natriumhydrosulfit und bei Luftabschluß dargestellt wurde.

Der Leukokörper.

Wird die Reduktion des Dimethylpyrons bei Luftabschluß durchgeführt, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Wasser außer dem hochmolekularen Nebenprodukt auch der Leukokörper fällen. Da das Nebenprodukt in Alkohol außerordentlich leicht löslich ist, so

Digitized by Google

bereitet die Trennung der beiden Verbindungen keinerlei Schwierigkeiten.

Wir haben daher zu seiner weiteren Untersuchung den Leukokörper nach folgendem relativ einfachen Verfahren hergestellt:

35 g Dimethylpyron, 30 g Magnesiumstaub, 600 ccm Eisessig, 60 ccm Methylalkohol.

Das Dimethylpyron wird in einem durch gute Kältemischung gekühlten 2 Liter-Erlenmeyerkolben in etwa 200 ccm Eisessig gelöst, der übrige Eisessig gefroren. Nun fügt man unter Einleiten von Kohlensäure und unter ständigem Umschütteln Eisessig in großen Stücken und portionsweise Magnesium hinzu, das zweckmäßig im Methylalkohol aufgeschlemmt wird.[1]) Die Lösung wird zunächst intensiv blauviolett, dann unter Bildung des Leukokörpers entfärbt bzw. graugrün. Die Operation soll in 15—20 Minuten beendet sein. Es gelten übrigens die gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie bei der Darstellung des Perchlorates. Während der ganzen Reduktion ist aber die Luft sorgfältig durch Kohlensäure fernzuhalten. Nachdem das Magnesium eingetragen und gelöst ist, wird die Lösung rasch in 2000 ccm Wasser von Zimmertemperatur gegossen und rasch 250 g Eis zugegeben.[2]) Die Leukoverbindung fällt zusammen mit dem hochmolekularen Körper aus. Nach einigen Minuten wird durch eine große Nutsche abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Es ist zweckmäßig, dem ersten Wasser etwas Natronlauge zuzufügen. Der Niederschlag wird in der Presse möglichst von Wasser befreit und im Exsiccator getrocknet. Er besteht zu $^1/_6$ aus Leukoverbindung und zu $^5/_6$ aus hochmolekularem Nebenprodukt. Drei, aus je 35 g Dimethylpyron dargestellte Reduktionsprodukte

[1]) Diese Suspension muß während der Dauer des Versuches in Kältegemisch aufbewahrt werden, da Methylalkohol im Gegensatz zum Äthylalkohol mit Erdalkalimetallen bei Zimmertemperatur reagiert.

[2]) Sonst läßt sich der Niederschlag nicht gut filtrieren.

Digitized by Google

werden vereinigt (80—95 g), und mit 300 ccm Äthylalkohol unter Kohlensäure zum Sieden erhitzt, wobei sich alles Hochmolekulare und ein Teil der Leukoverbindung löst. Nach halbstündiger Kühlung wird abgesaugt[1]), getrocknet, in 700 ccm Äther gelöst und von einer kleinen Menge einer schwarzen, unlöslichen Verunreinigung abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Äthers bleiben 11 bis 13,6 g Leukoverbindung zurück; dieselbe wird mit 400 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Ausbeute 10 bis 12 g reiner Leukokörper von gelben, stark glänzenden, quadratischen Blättchen. Er schmilzt bei 180 bis 185°, Braunfärbung tritt schon bei 160° ein. Durch weitere Reinigung mit alkoholischem Ammoniak erhält man ein bei 195° scharf schmelzendes Präparat. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, in wäßrigen Säuren und Alkalien. Etwas löslich in konz. Schwefelsäure; mit gelber Farbe löslich in 60 Tln. siedendem Alkohol und in 40 Tln. Äther von 20° C. Leicht löslich in Aceton und Eisessig.

Die auffallendste Reaktion des Leukokörpers ist seine Oxydationsfähigkeit in saurer Lösung. Die reine Substanz sowie die ätherische Lösung sind hellgelb und luftbeständig, die alkoholische Lösung färbt sich beim Kochen an der Luft etwas braun. Die an sich recht beständige Acetonlösung wird beim Ansäuern mit etwas wäßriger Mineralsäure bei Gegenwart von Luft sofort intensiv blauviolett. Noch energischer absorbiert die Eisessiglösung den Luftsauerstoff.

Der Leukokörper läßt sich sublimieren. Er reagiert in keiner Weise mit Alkali, Ammoniak, metallischem Kalium und Natrium, kaltem Benzoylchlorid und Phenylhydrazin.

I. 0,0958 g gaben 0,2700 CO_2 und 0,0707 H_2O.
II. 0,1035 g „ 0,2919 CO_2 „ 0,0748 H_2O.

---

[1]) Aus dem Filtrat kann der hochmolekulare Körper durch Zusatz von Wasser gefällt werden. Amorpher, weißer Niederschlag.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	77,02	76,86	76,92
H	8,32	8,25	8,08

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes in Benzol.

I. 0,1760 g in 25,0 g Benzol Δ_G 0,170°.
II. 0,2190 g „ 25,1 g „ Δ_G 0,215°.
III. 0,2150 g „ 25,0 g „ Δ_G 0,213°.

	Ber.	Gef. I	Gef. II	Gef. III
Molgew.	218	211,2	206,4	205,9

Es ist auffällig, daß, während dieser reine Leukokörper in quadratischen Blättchen krystallisiert, der aus dem Perchlorat mit Natronlauge erhaltene Körper stets in Nadeln krystallisiert. Jede der beiden Formen läßt sich beliebig oft umkrystallisieren, ohne in die andere überzugehen. Die Identität wurde aber bewiesen durch die Bestimmung des Schmelzpunktes jeder der beiden Formen wie des Gemisches, durch die Analyse und durch die Titration mit Brom. Beide Körper stimmen in sämtlichen Reaktionen miteinander überein, und es ist wahrscheinlich, daß die in Nadeln krystallisierte Substanz eine Spur von Verunreinigung enthält, welche sich nicht entfernen läßt und welche die Krystallform bedingt. Unter gewissen Umständen konnten aus der Lösung des in Nadeln krystallisierenden Körpers in viel Alkohol durch Impfen auch etwas Blättchen gewonnen werden.

Die Eisessiglösung absorbiert Luftsauerstoff mit außerordentlicher Geschwindigkeit und färbt sich momentan blauviolett. Die Reaktion verläuft so glatt, daß wir den ursprünglich aus dem Perchlorat mit Natronlauge erhaltenen Körper für die Farbbase hielten und nicht für eine Leukobase. Wird in ein Reagensglas Kohlensäure geleitet und darin die Leukoverbindung in Eisessig gelöst, so läßt sich eine farblose Lösung auch niemals beobachten. Es bedarf dazu der sorgfältigsten Vorrichtungen, jede Spur Sauerstoff abzuhalten.

Digitized by Google

Folgender Versuch zeigt, daß die Leukobase an sich in Eisessig farblos löslich ist, daß zwei Halogenatome das Farbsalz erzeugen und daß zwei weitere Halogenatome den Dehydrokörper bilden.

Etwa 100 ccm Eisessig werden in einem mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen versehenen Rundkolben eine Viertelstunde unter Kohlensäure zum Sieden erhitzt. Die Kohlensäure wurde gereinigt durch $CrSO_4$, $KMnO_4$, $SnCl_2$, H_2SO_4. Nach dem Erkalten wurde die abgewogene Substanzmenge in einem Schwimmbecher (kleines Fußglas) auf die Flüssigkeit gesetzt und wiederum 15 Minuten CO_2 durchgeleitet. Nun wurde durch Umschwenken der Becher zum Sinken und die Substanz in Lösung gebracht. Diese Lösung ist, wenn eine reine Leukobase verwendet wurde, zunächst ganz farblos. (Wartet man einige Minuten, so bildet sich eine ganz schwache Violettfärbung.) In der dritten Bohrung des Gummistopfens befindet sich die Mündung einer mit Bromwasser von bekanntem Gehalt gefüllten Bürette.

Nun wird die Bromlösung tropfenweise zugegeben. Es entsteht sofort eine intensive Färbung, welche nach Zugabe von etwa zwei Bromatomen ihr Maximum erreicht hat und bei weiterer Oxydation wieder abnimmt. Die Formel $C_{14}H_{18}O_2$ verlangt zur Bildung des Dehydrokörpers von der Oxydationsstufe $C_{14}H_{14}O_2$ vier Halogenatome; gefunden: 4,74 und 4,56 At. Brom.

Wenn auch diese Zahlen nicht mit der Theorie genau stimmen (offenbar, weil eine geringe Bromierung unvermeidlich ist), so lassen sie doch über die stöchiometrischen Beziehungen zwischen Leukobase, Farbsalz und Dehydrokörper keinen Zweifel mehr übrig.

Es sind übrigens genau die gleichen Beziehungen, welche wir beim Chinhydron sehen, beim Indigo und beim Indanthren u. a.

Die gegen Sauerstoff in saurer Lösung so empfindliche Leukoverbindung ist gegen diverse andere Agenzien erstaunlich widerstandsfähig. An der Luft (besser im

Digitized by Google

Vakuum) läßt sich der Leukokörper sublimieren. Man erhält ihn dann in völlig reinen prächtig glitzernden Krystallblättchen. Kocht man die Verbindung mit Natronlauge im Reagensglas bis die Natronlauge fast wasserfrei wird, so wird die Substanz gar nicht angegriffen, sondern sublimiert schließlich unverändert an die kälteren Teile des Glases. Ammoniak und Phenylhydrazin sind ebenfalls ohne Wirkung auf die Verbindung. Benzoylchlorid wirkt in der Kälte nicht ein. In der Wärme verschmiert die Verbindung damit. Beim längeren Kochen mit Salzsäure verschmiert die Leukobase, ebenso mit Acetylchlorid.

Krystallisierende Derivate werden nur durch Oxydation erhalten. Diese führt stets über das Farbsalz und den Dehydrokörper.

Darstellung des blauen Sulfates, $C_{14}H_{16}O_2.H_2SO_4$.

Aus dem Leukokörper erhält man mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure sofort das Sulfat des Farbstoffes. Am vorteilhaftesten erwies sich aber die Oxydation mit Luftsauerstoff.

5 g Leukokörper werden in 1500 ccm Aceton gelöst und zu dieser hellgelben, beständigen Lösung 60 ccm 20prozentiger Schwefelsäure gegossen. Es bildet sich im ersten Moment eine prächtige Violettfärbung, die aber nach wenigen Sekunden fast völlig verschwindet, während das Sulfat in Nadeln auszukrystallisieren beginnt. Man läßt den lose zugedeckten Kolben 24 Stunden im Dunkeln stehen und saugt dann den Farbstoff ab. Man wäscht mit Aceton. Ausbeute 6,7 g (= 93 Proz. der Theorie). Das Sulfat ist im Gegensatze zum Perchlorat in Wasser sehr leicht löslich, in Aceton und Alkohol fast ganz unlöslich. In konz. Schwefelsäure und in Eisessig mit violetter Farbe löslich.

Die wäßrige Lösung ist bei geringer Konzentration in dünner Schicht fast blau, in dicker Schicht violett.

Die konz. Lösung ist in dünner Schicht braun. Sie

Digitized by Google

enthält also den Farbstoff teilweise in polymerisiertem Zustand.

Bemerkenswert ist, daß in der wäßrig acetonischen Lösung des Sulfates die Verbindung zum großen Teil in einer farblosen Form vorliegt. Wird nämlich der Farbstoff mit Titantrichlorid reduziert, so verschwindet die Farbe vorübergehend, lange bevor die berechneten 2 Mol. $TiCl_3$ zugegeben sind.

Durch Alkalien wird die Farbstofflösung sofort entfärbt, Säuren erzeugen dann von neuem die violette Färbung, wohl unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes. Färbeversuche zeigten, daß Wolle nicht, Seide schwach violett gefärbt wird.

Zur Analyse wurde das Sulfat im Vakuum getrocknet; die Gewichtskonstanz war in kurzer Zeit erreicht.

0,1078 g gaben 0,2125 CO_2 und 0,0575 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2.H_2SO_4$	Gef.
C	53,47	53,76
H	5,77	5,96

Dehydroverbindung.

Diese höchst unbeständige, aber interessante Verbindung entsteht aus dem Farbstoff auf Zugabe von 2 At. Brom oder durch Luftoxydation der wäßrigen Farbstofflösung. Sie ist farblos und läßt sich durch Zinnchlorür wieder zum Farbsalz reduzieren. Es ist uns nicht gelungen, die Dehydroverbindung zu isolieren, da sie in allen Lösungsmitteln leicht löslich zu sein scheint, und beim Eindampfen im Vakuum nur Schmieren erhalten wurden. Bei weitergehender Oxydation resultiert das Keton vom Schmelzp. 141°. Der Titration nach kommt der Dehydroverbindung folgende Zusammensetzung zu: $C_{14}H_{14}O_2 \pm x H_2O$.

Keton vom Schmelzp. 141°.

Dieses Abbauprodukt entsteht aus dem blauen Farbsalz durch Oxydation, wobei die Reaktion über die

Digitized by Google

Dehydroverbindung geht; im Gegensatz zur oben besprochenen Oxydation ist diese nicht reversibel.

Zur Darstellung hat sich folgende Vorschrift am besten bewährt: 90 ccm 30 prozentiges Perhydrol werden in einer 300 ccm-Pulverflasche auf -15° abgekühlt und dann mit 6,2 g Sulfat versetzt, wobei gut gerührt werden muß, um lokale Überhitzung zu verhindern.

Es wird nun ohne Kühlung mit Glasperlen auf der Maschine etwa 15 Minuten lang geschüttelt. Die Temperatur steigt dabei bald auf 25°, die violette Farbe schlägt in eine sattgelbe um, das Keton beginnt auszukrystallisieren. Nach Zugabe von etwa 30 g Ammonsulfat läßt man das Präparat einige Stunden stehen. Das zu einem Klumpen zusammengeballte Keton wird vom Perhydrol abfiltriert, mit wenig Ammonsulfat gewaschen, in viel Äther gelöst und mit Barytwasser kurz geschüttelt. Außer dem anhaftenden Wasserstoffsuperoxyd wird durch das Baryt ein gelbes Nebenprodukt aufgenommen. Die Versuche, daraus eine einheitliche Substanz zu isolieren, blieben ohne Erfolg. Aus dem Äther erhält man 2,5—3 g Keton.

Zur Trennung von einem zweiten Keton wird das Rohprodukt mehrmals aus Holzgeist fraktioniert umkrystallisiert, wobei sich das Keton 141° zuerst ausscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird dieses noch mit konz. Kalilauge verrieben und aus der mit Wasser verdünnten Lösung ausgeäthert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren schmilzt es zwischen 141° und 142°. Ausbeute etwa 43 Proz. der Theorie. Es ist rein weiß und bildet feine spitze Nadeln. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in Äther ziemlich schwer, in Aceton, Alkohol und Eisessig leicht löslich. Es reagiert neutral und ist in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelb. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung entsteht keine Färbung. Mit verdünnter Natronlauge bildet sich beim Kochen ein neues Keton vom Schmelzp. 214°, das später beschrieben wird. Per-

Digitized by Google

manganat in sodaalkalischer Acetonlösung wird nicht entfärbt. Mit unterbromigsaurem Natrium liefert das Keton 141° Bromoform. Mit Thionylchlorid reagiert es nicht, dagegen tritt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid heftige Reaktion ein. Reduktionen mit Palladiumschwarz, Hydrazin und amalgamiertem Zink nach Clemensen führten zu öligen, meist braunen Produkten, die nicht näher untersucht wurden.

Durch Oxydation mit konz. Salpetersäure entsteht Oxalsäure, die als Calciumoxalat nachgewiesen wurde.

Bei gelinder Oxydation erhält man sowohl mit Kaliumpermanganat als mit Chromsäure stets ein und dieselbe Verbindung, eine neue, wohlkrystallisierte Säure vom Schmelzp. 111° (siehe dieselbe).

Analysen des Ketons 141°:

I. 0,2020 g gaben 0,5025 CO_2 und 0,1059 H_2O.
II. 0,1927 g „ 0,4794 CO_2 „ 0,1004 H_2O.
III. 7,160 mg „ 17,867 CO_2 „ 3,785 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_4$	Gef. I	II	III
C	68,20	67,84	67,85	67,96
H	5,69	5,87	5,83	5,31

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode:

I. 0,2573 g gaben in 16,83 Eisessig Δ_G 0,237.
II. 0,255 g „ „ 20,1 Benzol Δ_G 0,274.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_4$	Gef. I	II
Molgew.	246	259,2	234,5

Disemicarbazon des Ketons 141°.

Darstellung: 4 g Semicarbazidchlorhydrat und 3,4 g Kaliumacetat werden in 6 ccm Wasser gelöst und mit 35 ccm Alkohol versetzt; nach einiger Zeit wird vom Kaliumchlorid abfiltriert und mit einer Lösung von 0,8 g Keton, gelöst in 35 ccm Alkohol, einen Tag stehen gelassen. Die Ausbeute beträgt nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen 0,92 g = 75 Proz. der Theorie. Weiße Nadeln. Bei 250° färbt sich die Substanz braun und schmilzt bei 261°.

Digitized by Google

0,1614 g gaben 0,3171 CO_2 und 0,0856 H_2O.
0,1198 g „ 23,95 ccm Stickgas bei 18,3° u. 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_6O_4$	Gef.
C	53,30	53,58
H	5,59	5,93
N	23,33	22,18

Durch Kochen mit Salzsäure erhält man wieder das Keton 141°.

Dioxim des Ketons 141°.

Dieses Oxim wurde dargestellt durch dreistündiges Erwärmen von 0,2 g Keton, gelöst in 20 ccm Alkohol, und 0,23 g Hydroxylaminchlorhydrat und etwa 0,4 g Natriumacetat. Die Ausbeute betrug 0,22 g Oxim = 98 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wurde es erst in Natronlauge gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Säure gefällt und dann noch einmal aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

Bei 238° beginnt es sich zu zersetzen, bei 245 bis 246° schmilzt es. Versuche ein Monoxim zu erhalten, mißlangen.

Mit dem Oxim wurden verschiedene Versuche angestellt, zu dem Zwecke, eine Umlagerung nach Beckmann herbeizuführen. So wurde das Oxim mit konz. Schwefelsäure erwärmt, mit Eisessig-Schwefelsäuregemisch, mit Phosphorpentachlorid in Äther, Chloroform, Acetylchlorid usw. geschüttelt, jedoch ohne irgend einen Erfolg.

Phenylierung des Ketons 141°.

Durch geeignete Behandlung des Ketons mit Phenylmagnesiumbromid erhält man ein Monophenylderivat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$. Ein Diphenylderivat konnte nicht dargestellt werden. Folgende Methode gab die günstigsten Resultate.

1 g Magnesiumspähne werden bis zu ihrer Lösung in 8 g Brombenzol + 20 ccm absolutem Äther am Rückflußkühler erwärmt und dann unter Stickstoff einer

Digitized by Google

Lösung von 1 g Keton in 200 ccm Äther tropfenweise unter Umschütteln zugegeben. Das Gemisch wird auf Eis gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, die ätherische Lösung wird eingedampft und das Brombenzol mit Wasserdampf vertrieben. Der Rückstand wird mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung wieder eingedampft; nun wird das Präparat mit Gasolin gewaschen, und aus wenig Wasser und Methylalkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 130—131°; sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Amylalkohol, leicht löslich in Holzgeist, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Gasolin und Wasser.

Mit Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid findet heftige Reaktion unter Braunfärbung statt. Gegen Permanganat ist die Substanz gesättigt. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird sie nicht verändert. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung tritt Gelbfärbung ein. Einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des Ketons vom Schmelzp. 141° liefert also das Phenylderivat nicht.

0,860 mg gaben 24,015 CO_2 und 5,325 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$	Gef.
C	73,21	73,92
H	6,41	6,72

Keton vom Schmelzp. 92—94°.

Dieses Keton entsteht aus dem violetten Sulfat als Nebenprodukt bei der Darstellung des Ketons vom Schmelzp. 141°. Zur Trennung vom Hauptprodukt wurde das Gemisch der beiden Ketone wiederholt aus Methylalkohol fraktioniert umkrystallisiert, wobei sich das Keton 92—94° in den Mutterlaugen ansammelt, doch gelang es nie einen scharfen Schmelzpunkt zu erhalten. Das reinste bisher erhaltene Produkt schmolz zwischen

Digitized by Google

92° und 94°. Wahrscheinlich ist es noch mit dem Keton vom Schmelzp. 141° verunreinigt. Da die Reindarstellung durch fraktionierte Umkrystallisation nicht zum Ziele führte, versuchten wir das Keton auf dem Wege über das Semicarbazon in reinem Zustand zu erhalten. Es stellte sich jedoch heraus, daß das Keton bei der Überführung in das Semicarbazon eine wesentliche Veränderung erleidet, da das entstehende Semicarbazon identisch ist mit dem aus dem Keton vom Schmelzp. 141°. Beim Kochen mit Salzsäure liefert dieses Semicarbazon das Keton 141°.

Wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, ist das Keton 92° mit dem Keton 141° isomer, es konnte jedoch unter keinen Umständen aus diesem dargestellt werden. Es bildet farblose Krystalle und ist ziemlich unbeständig. Permanganat gegenüber verhält es sich ganz ungesättigt. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. Essigsäureanhydrid mit etwas konz. Schwefelsäure ruft eine intensive Rotfärbung hervor. Bemerkenswert ist, daß das Keton beim Kochen mit konz. Salzsäure in allerdings recht schlechter Ausbeute in das Keton vom Schmelzp. 141° übergeht. Bei der Behandlung mit Alkali und bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es die gleichen Produkte wie letzteres, jedoch in wesentlich geringerer Menge.

0,1174 g gaben 0,2940 CO_2 und 0,0629 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_4$	Gef.
C	68,27	68,30
H	5,72	5,99

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode:

0,1135 g gaben in 14,751 Benzol Δ_G 0,180.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_4$	Gef.
Molgew.	246	218

In Anbetracht des unscharfen Schmelzpunkts ist diesen Werten nicht allzuviel Gewicht beizumessen.

Digitized by Google

Semicarbazon des Ketons vom Schmelzp. 92—94°.

Auf die gleiche Weise wie aus dem Keton vom Schmelzp. 141° wurde auch aus dem Keton 92° ein Disemicarbazon gewonnen.

Die Ausbeute betrug 83 Proz. der Theorie. Schmelzpunkt 261°, Braunfärbung schon bei 250°.

0,0815 g gaben 16,4 ccm Stickgas bei 16,8° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_6O_4$	Gef.
N	23,33	22,33

Dieses Semicarbazon ist, wie bereits erwähnt, mit dem Semicarbazon aus dem Keton 141° nicht nur isomer, sondern die beiden Semicarbazone sind identisch, wie die Schmelzpunkts- und Mischschmelzpunktsbestimmung ergab.

Keton vom Schmelzp. 214°.

Wird das Keton 141° mit Natronlauge 5 Minuten gekocht oder besser in Holzgeist gelöst und mit methylalkoholischem Kali 1:2 fünf Minuten stehen gelassen, so bildet sich ein neues Keton vom Schmelzp. 214°. Dieses wird isoliert, indem man das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, das Alkali mit Kohlensäure abstumpft und den Holzgeist auf dem Wasserbad vertreibt. Beim Versetzen mit Wasser bleibt nun das Keton ungelöst.

Zur Reinigung wird das Keton aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 85,5 Proz. der Theorie. Das Keton ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heißen Mineralsäuren, ziemlich schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Laugen. Permanganat gegenüber ist es ungesättigt. Beim Lösen in Säuren und mit Essigsäureanhydrid + konz. Schwefelsäure tritt starke blaue Fluorescenz auf. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig lieferte unter starker Kohlensäureentwicklung und Erwärmung in 10 prozentiger Ausbeute ein gelbes amorphes Pulver vom Schmelzp. 250—260°, das sich in Natronlauge löst, mit Säuren verschmiert.

Digitized by Google

Die Reduktionen mit Natrium und Alkohol sowie mit Palladium ergaben Öle.

Das Keton ist ferner befähigt ein Oxoniumsalz zu bilden, enthält also wahrscheinlich noch einen Sauerstoff als Brückensauerstoff. Der Versuch, denselben durch einen Brückenstickstoff zu ersetzen, wozu das Keton im Einschlußrohr mit alkoholischem Ammoniak 8 Stunden auf 230° erhitzt wurde, blieb ohne Erfolg. Die beiden übrigen Sauerstoffe liefern die Ketonreaktionen, wie die Bildung eines Disemicarbazons und eines Oxims zeigt. Letzteres wurde nach der Vorschrift dargestellt, die bei der Darstellung des Oxims vom Keton mit dem Schmelzp. 141° zur Anwendung kam; es entsteht aber bedeutend schwerer und in wesentlich schlechterer Ausbeute.

Analysen des Ketons vom Schmelzp. 214°

I. 0,3532 g gaben 0,9372 CO_2 und 0,1672 H_2O.
II. 0,2043 g „ 0,5450 CO_2 „ 0,0997 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	72,2	72,36	72,75
H	5,5	5,3	5,46

Molekulargewichtsbestimmung.

0,0838 g in 23,506 g Benzol Δ_G 0,089.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_3$	Gef.
Molgew.	216	204,7

Die Analysen ergeben also für das Keton die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_3$, es findet somit bei der Behandlung des Ketons vom Schmelzp. 141° mit Alkali nicht nur Wasserabspaltung, sondern zugleich auch Oxydation statt, wie aus einer Gegenüberstellung der Formeln der beiden Ketone ohne weiteres ersichtlich ist.

Keton vom Schmelzp. 141°	Keton vom Schmelzp. 214°
$C_{14}H_{14}O_4$	$C_{13}H_{12}O_3$

Disemicarbazon des Ketons 214°.

Die Darstellung erfolgt analog der des Semicarbazons aus dem Keton 141°.

Digitized by Google

0,1839 g gaben 0,3627 CO_2 und 0,0974 H_2O.
0,1708 g „ 36 ccm Stickgas bei 20° und 712 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_3N_6$	Gef.
C	54,51	53,89
H	5,46	5,92
N	25,42	23,2

Wenn auch das Semicarbazon nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte, so ist doch mit den Analysen gezeigt, daß in dem Keton $C_{13}H_{12}O_3$ zwei Sauerstoffatome als Carbonylsauerstoffatome vorliegen, während das dritte Sauerstoffatom wohl als Brückensauerstoffatom die Basizität des Ketons bedingt.

Oxoniumsalze des Ketons 214°.

Das Keton 214° wird in verdünnter Mineralsäure gekocht bis Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen krystallisiert das entsprechende Oxoniumsalz aus.

Das Perchlorat wurde isoliert und näher untersucht. Es besitzt den Schmelzp. 230° und bläut Kongopapier.

0,1355 g gaben 0,2300 CO_2 und 0,0663 H_2O.
0,1783 g „ 0,0764 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_3.HClO_4$	Ber. für $C_{13}H_{12}O_3.HClO_4.H_2O$	Gef.
C	49,29	47,50	46,30
H	4,10	4,59	5,47
Cl	11,22	10,61	10,60

Das Perchlorat ist in kaltem Wasser unlöslich, verliert aber darin seine Überchlorsäure, so daß die Reinigung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Auch zersetzt sich die Substanz bei längerem Trocknen, so daß eine vollständige Gewichtskonstanz nicht zu erreichen ist.

In neutraler oder alkalischer Lösung zerfällt das Perchlorat unter Bildung des ursprünglichen Ketons vom Schmelzp. 214°.

Säure vom Schmelzp. 111°.

Das Keton 141° liefert mit verschiedenen Oxydationsmitteln eine neue gut krystallisierte Säure. Am

Digitized by Google

vorteilhaftesten wird mit Chromsäure in Eisessig nach folgender Vorschrift oxydiert.

5 g Keton werden in 80 ccm Eisessig gelöst und dazu die Lösung von 24 g Chromsäure in 64 ccm Wasser und 32 ccm Eisessig vorsichtig zugegeben, wobei die Temperatur 25° nicht übersteigen soll. Nach 24 stündigem Stehen hört die Kohlensäureentwicklung auf; nun wird gekühlt, mit Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit viel Wasser verdünnt und dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit wenig Wasser gewaschen und zur Entfernung der letzten Reste Essigsäure im Vakuum eingedampft. Der Rückstand krystallisiert in Nadeln. Zur Reinigung wird er aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 1,25 g (= 36 Proz der Theorie). Der Schmelzpunkt liegt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 111°.

Die Säure ist leicht löslich in heißem Wasser, Aceton, Alkohol und Holzgeist. Sie reagiert stark sauer (auch auf Kongopapier) und löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe. Versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so verschwindet die Färbung, und die Säure fällt in Form schöner farbloser Prismen aus. Durch Kochen mit konz. Barytwasser wird die Säure nicht verändert, wohl aber durch dreistündiges Kochen mit Natronlauge, es entsteht dabei ein braunes Öl. Auch andauerndes Kochen mit konz. Salzsäure verträgt die Säure nicht. Mit Kupferacetat entsteht kein Niederschlag, sondern Grünfärbung. Die Säure löst auch Kupfercarbonat auf. Sie hindert die Fällung von $Cu(OH)_2$ durch Natronlauge; dabei tritt die bekannte intensive Blaufärbung auf.

Mit Thionylchlorid reagiert die Säure sehr träge, heftig dagegen mit Phosphorpentachlorid. Bei der Zersetzung der Chlorverbindung mit Wasser entsteht wieder die Säure; es wurde also nur ein Säurechlorid gebildet. Die Versuche, ein Lutidinderivat durch

Digitized by Google

Behandlung mit Ammoniak darzustellen, verliefen ohne Erfolg.

Gegen Permanganat ist die Säure ebenso beständig wie Dimethylpyron. Wir haben es hier, wie die Titrationen ergaben, mit einer *einbasischen* Säure zu tun.

0,0167 g Säure wurden in 10 ccm Wasser gelöst (= $^n/_{100}$ Säure) und mit Kalilauge titriert; 5 ccm wurden mit Methylorange, die anderen 5 ccm mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Im ersten Falle wurden 4,5 ccm (ber. 5,00), im zweiten Falle 4,85 ccm $^n/_{100}$-Kalilauge verwendet.

Die Versuche, Kohlensäure abzuspalten durch Überhitzen, Kochen mit Säuren und Alkalien und durch Kalkdestillation führten zu keinem positiven Resultat.

I. 0,1118 g gaben 0,2337 CO_2 und 0,0507 H_2O.
II. 5,987 mg „ 12,480 CO_2 „ 2,595 H_2O.

	Ber. für $C_8H_8O_4$	Gef. I	II
C	57,11	56,99	56,85
H	4,82	5,06	4,86

Molekulargewichtsbestimmung.

I. 0,1954 g in 17,3311 g Benzol Δ_G 0,307°.
II. 0,1385 g „ 15,4810 g „ Δ_G 0,260°.

	Ber. für $C_8H_8O_4$	Gef. I	II
Molgew.	168	187	176

Unsere Säure ist mit Dehydracetsäure isomer und hat einen ähnlichen Schmelzpunkt (111° statt 109,5 bis 110,5°), doch wurde durch die Bestimmung des Mischschmelzpunktes festgestellt, daß die beiden Säuren nicht identisch sind.

Äthylester der Säure vom Schmelzp. 111°.

Um für synthetische Versuche die Eigenschaften des Äthylesters kennen zu lernen, wurde derselbe dargestellt.

0,1 g Säure wurden in 1 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 0,1 ccm konz. Schwefelsäure 45 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; dann in Glaubersalzlösung gegossen, ausgeäthert und mit Natriumcarbonat gewaschen.

Digitized by Google

Der Ester bildet rein weiße, bei 128° schmelzende Prismen.

Phenylhydrazon der Säure 111°.

0,05 g Säure werden mit dem doppelten der berechneten Menge Phenylhydrazin und 10 ccm 50prozentiger Essigsäure gekocht. (Gelbfärbung.) Nun wird mit 20 ccm Wasser verdünnt und das gebildete Phenylhydrazon abfiltriert: 0,07 g = 75 Proz. der Theorie. Es schmilzt bei 222°.

4,455 mg gaben 0,414 ccm Stickgas bei 17° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2$	Gef.
N	10,85	10,42

Semicarbazon der Säure 111°.

Die Darstellung ist analog der beim Keton 141°.

5,430 mg gaben 0,92 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}N_3O_4$	Gef.
N	18,67	18,80

Säure vom Schmelzp. 187°.

Diese Säure wird aus der Säure vom Schmelzp. 111° ($C_8H_8O_4$) dargestellt, indem man die alkoholische Lösung derselben 7 Stunden mit ganz frisch bereitetem Palladiumschwarz in Wasserstoffatmosphäre schüttelt, dann den Alkohol abdestilliert und den Rückstand aus Aceton-Wassergemisch umkrystallisiert. Feine, rein weiße Nadeln vom Schmelzp. 187°.

4,700 mg gaben 10,640 CO_2 und 3,200 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_3$	Gef.
C	61,50	61,74
H	7,75	7,62

Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin und Wasser.

Die Säure bläut Kongo, löst sich leicht in Natronlauge und wird durch Mineralsäure gefällt. Sie bildet ein Semicarbazon, enthält also eine C:O-Gruppe, kann folglich keinen Brückensauerstoff mehr enthalten, da das

Digitized by Google

Molekül nur drei Sauerstoffatome enthält. Gegen Permanganat ist die Säure beständig.

Bei Ausführung der Reduktion der Säure $C_8H_8O_4$ zur Säure $C_8H_{12}O_3$ mit einem weniger aktiven Palladium erhielten wir gelegentlich ein bei 110—112° schmelzendes Zwischenprodukt von auffallenden Eigenschaften. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird die Substanz wieder fest und schmilzt ein zweites Mal bei 175°. Sie ist in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich. Unlöslich in Natronlauge und *kalter* Mineralsäure, in *heißer* Mineralsäure zunächst löslich; diese Lösung scheidet aber bald eine Substanz aus, die sich in Natronlauge spielend löst.

Gegen Permanganat ist die Verbindung ganz ungesättigt, reagiert mit Phosphorpentachlorid und gibt mit Eisenchlorid eine schwache Färbung.

9,145 mg gaben 19,015 CO_2 und 5,065 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O_4$	Gef.
C	56,45	56,71
H	5,92	6,19

Berichtigung.

In unserer ersten Abhandlung, diese Annalen **384**, sind noch zwei Druckfehler zu korrigieren:

S. 216, Z. 2, lies: Schmelzp. 241—251° statt 141—151°.

S. 217, Z. 20, lies γ-Collidin statt p-Collidin.

Geschlossen den 18. Januar 1915.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google